

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG
UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON
OLIGOMEREN UND POLYMEREN
VINYLENEN UND CYANINFARBSTOFFEN
MIT
THIAZOLOBENZTHIAZOLEINHEITEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Peter Bocionek
aus Berlin

1977

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG
UND ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
VON
OLIGOMEREN UND POLYMEREN
VINYLENEN UND CYANINFARBSTOFFEN
MIT
THIAZOLOBENZTHIAZOLEINHEITEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Peter Bocionek
aus Berlin

1. Gutachter : Prof. Dr. G. Koßmehl

2. Gutachter : Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung :

16. 12. 1977

Tag der Promotion :



In Dankbarkeit meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin im Fachbereich 21 angefertigt.

Für die Auswahl des Themas sowie die wertvollen Hinweise und das stets fördernde Interesse während dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. G. Holzmann für die fruchtbaren Diskussionen bei der Interpretation der MS-Spektren, Herrn K. Wichmann für die Realisierung der Debye-Scherrer-Aufnahmen, Herrn Dipl.-Chemiker F.D. Koppitz und seinen Kollegen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. Schultze für die ständige Diskussionsbereitschaft sowie Hilfestellungen bei Meßproblemen und nicht zuletzt den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe für viele anregende Diskussionen und kollegiale Zusammenarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	11
2.	Problemstellung	14
3.	Spezieller Teil	18
3.1	Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheiten	18
3.1.1	Synthese und Charakterisierung der benötigten Methylverbindungen	18
3.1.2	Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazoleinheiten ...	31
3.1.2.1	Untersuchung der Kondensationsbedingungen	31
3.1.2.2	Synthese der oligomeren Modellverbindungen	33
3.1.2.3	Synthese der polymeren Vinylene	36
3.1.3	Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazoleinheiten	37
3.1.3.1	Untersuchung der Kondensationsbedingungen	37
3.1.3.2	Synthese der oligomeren Modellverbindungen	38
3.1.3.3	Synthese der polymeren Vinylene	44
3.1.4	Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazolein- heiten	45
3.1.4.1	Untersuchung der Kondensationsbedingungen	45
3.1.4.2	Synthese der oligomeren Modellverbindungen	47
3.1.4.3	Synthese der polymeren Vinylene	49
3.2	Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten oligomeren und polymeren Vinylene	51
3.2.1	IR-Spektren	51
3.2.2	¹ H-NMR-Spektren der Modellverbindungen	57
3.2.3	MS-Spektren	61
3.2.4	Elektronenspektren	69

3.3	Darstellung der oligomeren und polymeren Cyanin- farbstoffe mit Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- oder Benzthiazoleinheiten	74
3.3.1	Synthese der Modellverbindungen	74
3.3.2	Synthese der polymeren Cyaninfarbstoffe	78
3.4	Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe	80
3.4.1	IR-Spektren	81
3.4.2	¹ H-NMR-Spektren einiger Modellverbindungen	84
3.4.3	MS-Spektren der Modellverbindungen	85
3.4.4	Elektronenspektren	89
3.5	Versuche zur Darstellung von Vinylen- und Trimethin- verbindungen mit Polyiodid- oder TCNQ-Anionen	92
3.6	Elektrische Eigenschaften der synthetisierten polymeren Vinylene und Cyaninfarbstoffe sowie deren Modellver- bindungen	94
3.6.1	Dunkelleitfähigkeitsuntersuchungen	94
3.6.1.1	Dunkelleitfähigkeit der oligomeren und polymeren Vinylene	95
3.6.1.2	Dunkelleitfähigkeit der oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe	99
3.6.1.3	Dunkelleitfähigkeit der Vinylene und Cyanine mit Triiodid- oder TCNQ-Anionen	103
3.6.2	Photoleitfähigkeitsuntersuchungen	106
3.6.2.1	Meßapparatur und Meßbedingungen	106
3.6.2.2	Spannungsabhängigkeit des Photostroms	111
3.6.2.3	Temperaturabhängigkeit des Photostroms	112
3.6.2.4	Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität ..	116
3.6.2.5	Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms	117
3.6.2.6	Zeitabhängigkeit des Photostroms	119
3.6.3	Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an einigen polymeren Vinylenen	121

4.	Experimenteller Teil	123
4.1	Synthese der Methylverbindungen	124
4.2	Synthese der oligomeren und polymeren Vinylene	127
4.2.1	Synthese der oligomeren Vinylene mit Thiazolo[4, 5-f]- benzthiazol- oder Benzthiazoleinheiten	127
4.2.2	Synthese der polymeren Vinylene mit Thiazolo[4, 5-f]- benzthiazoleinheiten	131
4.2.3	Synthese der oligomeren Vinylene mit einfach quater- nierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- oder Benzthiazol- einheiten	132
4.2.4	Synthese der polymeren Vinylene mit einfach quater- nierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten	142
4.2.5	Synthese der oligomeren Vinylene mit zweifach quater- nierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten	143
4.2.6	Synthese der polymeren Vinylene mit zweifach quater- nierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten	146
4.3	Synthese der oligomeren und polymeren Cyanin- farbstoffe	147
4.3.1	Synthese der oligomeren Cyaninfarbstoffe mit Benz- thiazol- oder Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten	147
4.3.2	Synthese der polymeren Cyaninfarbstoffe mit Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten	154
4.4	Synthese der Vinylene und Cyaninfarbstoffe mit Triiodid- oder TCNQ-Anionen	156
5.	Zusammenfassung	159
6.	Literaturverzeichnis	167
7.	Anhang (Erklärung der Formelkurzschreibweise)	173

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit von organischen Verbindungen galt lange Zeit als eine Erscheinung, die durch Verunreinigungen oder Spuren von adsorbiertem Wasser bzw. Gasen hervorgerufen wird.

Obwohl schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Photoleitfähigkeit¹⁾ und wenig später auch die Dunkelleitfähigkeit²⁾ des Anthracens beobachtet und beschrieben wurden, intensivierten sich Untersuchungen in dieser Richtung erst ab 1948, nachdem D.D. Eley³⁾ und A.T. Vartanyan⁴⁾ unabhängig voneinander für Kupferphthalocyanin eine elektrische Leitfähigkeit fanden, die die Leitfähigkeiten der bis dahin untersuchten organischen Verbindungen übertraf.

Die Bedeutung der elektrischen Eigenschaften von organischen und auch polymeren organischen Verbindungen ist aus der großen Zahl der seit dieser Zeit veröffentlichten, zusammenfassenden Darstellungen zu ersehen, von denen nur einige aus jüngerer Zeit zitiert werden sollen⁵⁻¹⁴⁾. Unbestritten ist heute auch ein enger Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und der elektrischen Leitfähigkeit¹⁵⁾.

Die Möglichkeiten der technischen Anwendung der Eigenschaften von organischen und polymeren organischen Halbleitern liegen vor allem in der Elektronik, wo ein Einsatz u.a. als Gleichrichter, Thermistoren, Photo- oder Thermoelemente erwogen wird. Spezielle Halbleiter lassen z.B. auch eine Verwendung als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen oder in Brennstoffzellen, als Gaskondensatoren sowie auch als Druckindikatoren zu.

Als organische bzw. polymere organische Halbleiter bezeichnet man solche Substanzen:

- die bei Raumtemperatur eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von 10^{+4} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ aufweisen.
- die mit steigender Temperatur gemäß der Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp (-E / n \cdot kT)$ eine Erhöhung der Leitfähigkeit σ zeigen.
- die bei Belichtung den Strom besser leiten als im Dunkelzustand.
- die eine Thermospannung an verschiedenen temperierten Elektroden entwickeln.

Über den Leitungsmechanismus in organischen Halbleitern besteht heute noch keine einheitliche Auffassung, wobei als sicher gilt, daß die Leitfähigkeit auf die Bildung, Wanderung und Rekombination von elektronischen Ladungsträgern zurückzuführen ist. Gegenstand der Diskussionen in der Literatur sind die Art der Bildung und des Transports der Ladungsträger durch die organischen Festkörper.

Die Ladungsträgerbildung wird einerseits über einen Zerfall von Singulett- oder Triplettexcitonen erklärt¹⁶⁻¹⁹⁾ und andererseits diskutiert man eine direkte Elektron-Defektelektron-Anregung^{6, 20)}. Argumente gegen die Excitonenhypothese, bei der die Ladungsträger durch Dissoziation an der Oberfläche oder durch Exciton-Exciton-Wechselwirkung entstehen²¹⁾, sind gefundene Quantenausbeuten von 1 oder darüber^{22, 23)} und sehr hohe Dunkelleitfähigkeiten bis $10^{+3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^{24, 25)}.

Für den Ladungstransport werden ebenfalls verschiedene Theorien zur Diskussion gestellt. Aufgrund der geringen Beweglichkeiten ($< 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) der Ladungsträger in organischen Halbleitern wurde ein Tunneleffekt-übergang vorgeschlagen²⁶⁾, wobei ein angeregter Ladungsträger in einen unbesetzten Term des Nachbarmoleküls durch "Tunnelung" und nicht durch Überspringen des Potentialbergs gelangt. Die Anisotropie der Leitfähigkeit²⁷⁾ unterstützt diesen Mechanismus, wohingegen die beobachtete Abnahme der Beweglichkeiten mit steigender Temperatur dagegen spricht^{28, 29)}.

Bei breiten intermolekularen Abständen, die nicht mehr durch den Tunneleffekt der Ladungsträger überwunden werden können, wird der sogenannte "Hüpf-Prozeß" postuliert. Diese Art von Trägertransport, die durch niedrige Beweglichkeiten der Ladungsträger charakterisiert ist und mit abnehmender Temperatur zunehmen, wird bei verschiedenen organischen Strukturen wie z.B. Polymere und feste Radikale angenommen³⁰⁾.

Das bei den anorganischen Halbleitern bewährte Bändermodell, nach dem sich die Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband quasifrei bewegen können, wird ebenfalls auf organische Halbleiter übertragen³¹⁻³⁴⁾. Auch im Fall der Bandleitfähigkeit beobachtet man zunehmende Beweg-

lichkeiten der Ladungsträger mit fallender Temperatur, jedoch kann durch unterschiedliche Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit dieses Typs von dem des Hüpf-Prozesses unterschieden werden³⁵⁾.

Voraussetzung für die Anwendung des Bändermodells ist eine möglichst ideale Festkörperstruktur. Da die organischen im Gegensatz zu den anorganischen Halbleitern zur Klasse der Molekülgittersysteme gehören, kann der Mechanismus der Bandleitung möglicherweise nur bei einzelnen π -konjugierten Makromolekülen oder polykonjugierten Regionen hoher Ordnung angewendet werden³⁶⁾.

Neben der chemischen Struktur beeinflussen also auch elektronische Struktur und Festkörperordnung die Halbleitereigenschaften von organischen Substanzen. Vorteilhaft in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit wirken sich organische Systeme aus, deren Elektronensystem leicht anregbar ist. Dies gilt für Verbindungen:

- mit großen konjugierten π -Elektronensystemen^{12, 37-40)}.
- die Ladungsübertragungs-(Donator-Akzeptor)-Komplexe sind⁴¹⁻⁴⁴⁾.
- mit ausgeprägten Wasserstoffbrücken⁴⁵⁾.
- wie Metallkomplexe bzw. Chelate, insbesondere Polychelate und Koordinationspolymere⁴⁶⁻⁴⁸⁾.

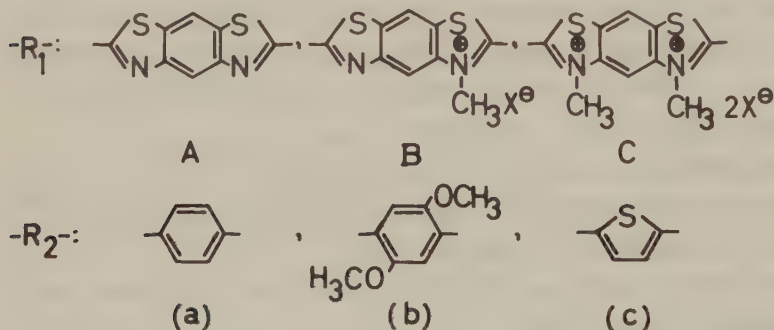
Untersuchungen von G. Koßmehl^{49, 50)} zeigen, daß eine hohe π -Elektronendichte pro Volumeneinheit die elektrische Leitfähigkeit begünstigen, da π -Elektronen im konjugierten System eine Ladungsträgerfunktion ausüben. Interessant in diesem Zusammenhang ist, daß eine Unterbrechung des konjugierten π -Elektronensystems durch z.B. Methylengruppen zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt^{51, 52)}, was auf einen erhöhten Kristallinitätsgrad zurückgeführt werden kann⁵³⁾.

2. Problemstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit sollte u.a. die Synthese und Charakterisierung verschiedener Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen des allgemeinen Typs



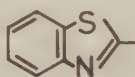
sein. Die Auswirkungen von Strukturveränderungen im elektronischen und sterischen Bereich in Bezug auf ihre Halbleitereigenschaften sollten durch geeignete Variation der aromatischen Bausteine R_1 und R_2 untersucht werden.



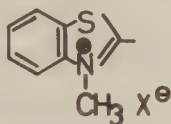
Einerseits erschien es interessant herauszufinden, inwieweit der ionische Charakter aufgrund des unterschiedlichen Quaternierungsgrads im Thiazolo[4,5-f]benzthiazolsystem die elektrischen Eigenschaften beeinflussen wird. Andererseits wurde erwartet, daß ein Austausch der Phenyl- gegen die Dimethoxyphenyl- oder Thienyleneinheit zu höheren elektrischen Leitfähigkeiten führt, da die π -elektronendonatierende Methoxygruppe sowie das Thiophensystem als π -Elektronenüberschußaromat sich im allgemeinen positiv auf die Leitfähigkeit auswirken³⁷⁾.

In diesem Zusammenhang sind von mir schon einige oligomere Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolobenzthiazolbausteinen synthetisiert worden. Diese intensiv gefärbten Verbindungen zeigen sich als typische organische Halbleiter mit elektrischen Leitfähigkeiten bis in die Größenordnung von $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Polymere Vinylene konnten bei den verwendeten Dimethylverbindungen nicht isoliert werden⁵⁴⁾.

Zur Struktursicherung der polymeren Vinylene war die Synthese verschiedener Modellverbindungen mit den heteroaromatischen Einheiten A - C geplant. Daneben sollten als Ergänzung oligomere Vinylene der Typen 1 und 2 aus der Benzthiazolreihe (D und E) hinzugezogen werden:



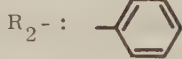
D



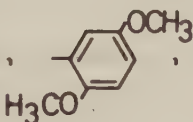
E

Typ 1 : $R_1 - CH=CH - R_2$

$R_1 -$: D , E



(d)



(e)



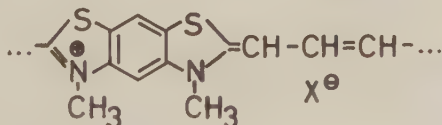
(f)

Typ 2 : $R_2 - CH=CH - R_1 - CH=CH - R_2$

$-R_1 -$: A , B , C , (a) , (b) , (c)

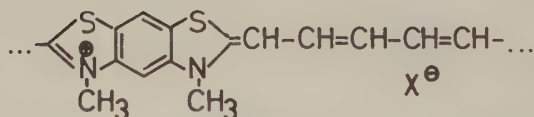
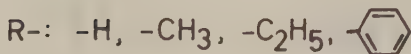
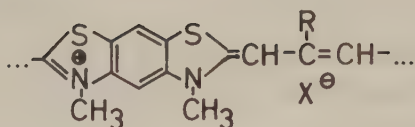
$R_2 -$: (d) , (e) , (f) , D , E

Sofern eine eindeutige Synthese für ein zweifach quaterniertes Salz des 2,6-Dimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazols gefunden wird, wäre die Gewinnung eines polymeren Cyaninfarbstoffs möglich. Bei der Kondensation dieses Di quartärsalzes mit Orthoameisensäureester wurde ein Polymeres der Struktur

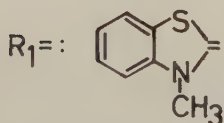
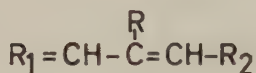


erwartet.

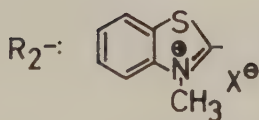
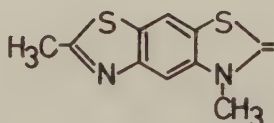
Auch hier sollten wiederum strukturelle und elektronische Einflüsse bezüglich der elektrischen Eigenschaften studiert werden, wobei sowohl an eine Substitution als auch an eine Verlängerung der Trimethinkette gedacht war:



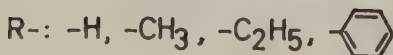
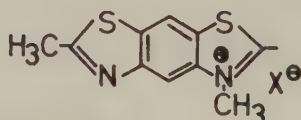
Abermals sollten entsprechende oligomere Modellverbindungen dargestellt werden, die der Struktursicherung der polymeren Farbstoffe dienen:



oder



oder



Da die meisten der Vinylene sowie die Cyanine eine ionische Struktur aufweisen, sollte ferner in Betracht gezogen werden, daß ein Austausch des Anions im Molekül zu einer Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit führen kann. Hierbei sollte anhand eines Beispiels vor allem ein Ersatz der Iodid- durch Polyiodidanionen versucht werden, wovon trotz

Beibehaltung des π -Elektronensystems eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit erwartet wurde⁵⁵⁾.

Ein weiteres Vorhaben dieser Arbeit sollte die Mitwirkung bei der Erstellung eines Photoleitfähigkeitsmeßstandes sein, der eine Verwendung von pulvrigen Substanzen erlaubt. Neben grundlegenden Messungen am Beispiel der polymeren Cyaninfarbstoffe, wobei die Abhängigkeit des Photostroms von der Temperatur, der Wellenlänge und der Lichtintensität erwogen wurde, sollten orientierende Messungen an verschiedenen in der Arbeitsgruppe^{37, 56, 57)} synthetisierten Vinylenen vorgenommen werden.

3. Spezieller Teil

3.1 Synthesen der oligomeren und polymeren Vinylene mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Einheiten

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zur Knüpfung von Vinylbrücken beschrieben, von denen hier nur einige wie z.B. die Wittig-Reaktion^{58, 59)}, die Aldoladdition^{60, 61)} oder die Anilsynthese⁶²⁾ genannt werden sollen.

Bei den geplanten oligomeren und polymeren Vinylenen bot sich der Syntheseweg nach der "Aldolkondensation" an, da die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, die in α -Stellung zum Stickstoffatom Methylgruppen tragen, ausreichend aktiviert sind, um mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Aldehyden zu den gewünschten Vinylenen zu reagieren.

Zur Realisierung dieses Vorhabens war es notwendig, diese Methylverbindungen darzustellen und soweit erforderlich die erhaltenen Produkte zu charakterisieren.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung der benötigten Methylverbindungen

Das 2,6-Dimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazol (1)* wurde nach dem von O. Neunhoffer und G. Barnikow⁶³⁾ angegebenen Syntheseweg aus 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol dargestellt.

Die Synthese des monoiodmethylierten Salzes von 1, dem 2,3,6-Trimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-iodid (2a), erfolgte nach Vorschriften der gleichen Autoren aus 1 und Methyljodid im Bombenrohr bei 100-110°C bzw. von P. Lochon, P. Meheux und J. Neel⁶⁴⁾ aus 1 und Methyljodid durch Reaktion in absol. Nitromethan bei 70°C.

Wie während der Diplomarbeit⁵⁴⁾ festgestellt wurde, führen die von ebenfalls den gleichen Autorentams beschriebenen Quaternierungsmethoden für das 2,3,5,6-Tetramethylthiazoliumo[4,5-f]benzthiazolium-diodid (3a) nicht zum angegebenen Produkt. Sowohl bei der Reaktion von 1 mit Methyljodid im Bombenrohr bei 140-150°C⁶³⁾ als auch bei der Umsetzung von 1 mit Methyljodid in absol. Nitrobenzol im Rohr bei 150°C⁶⁴⁾

* in der Literatur auch als 2,6-Dimethylbenzo[1,2:4,5]bisthiazol bezeichnet

konnte immer nur 2a synthetisiert werden.

Nach anderen gebräuchlichen Quaternierungsreaktionen (z.B. mit Dimethylsulfat oder Triethyloxonium-tetrafluoroborat) konnte ebenfalls keine vollständige zweifache Quaternierung erzielt werden.

Bei Wiederaufnahme der Quaternierungsversuche wurde letztlich doch ein reproduzierbarer Weg zur Darstellung eines doppelt quaternierten Salzes von 1 gefunden. Hierbei wurde 1 aufgeschmolzen und mit Dimethylsulfat versetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde sofort in Wasser gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Zusatz von 60proz. HClO_4 wurde der gewonnene Niederschlag in Gegenwart von Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert, wobei das weiße kristalline 2,3,5,6-Tetramethylthiazolium[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (3b) in 61 proz. Ausbeute anfiel.

Bei Verwendung von HI oder HCl als Fällungsmittel konnte, soweit überhaupt eine Fällung zu beobachten war, 3a bzw. das entsprechende Dichlorid nicht isoliert werden.

Wiederholungen der Diquaternierung zeigten, daß beim Versuchsansatz die Menge von ca. 10 mmol 1 nicht überschritten sowie nur äußerst sorgfältig gereinigtes 1 zum Einsatz gebracht werden soll (s. Exp. Teil), damit die Reproduzierbarkeit der Reaktion gewährleistet ist.

2-Methylbenzthiazol (4) wurde mit Methyljodid in DMF bei 5°C zum 2,3-Dimethylbenzthiazolium-iodid (5a) quaterniert⁵⁴⁾. Aus den Iodiden 2a und 5a wurden durch Umfällung mit NaClO_4 -Lösung die entsprechenden Perchlorate, das noch nicht beschriebene 2,3,6-Trimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (2b) und 2,3-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat (5b) hergestellt.

Die Struktur dieser Methylverbindungen wurde, soweit es sich um neue Verbindungen handelt, anhand der Elementaranalysen sowie der IR-, ^1H -NMR- und MS-Spektren nachgewiesen.

Im folgenden Abschnitt, in dem die spektralen Eigenschaften der Methylverbindungen diskutiert werden, sind auch die schon bekannten Verbindungen in den zusammenfassenden Tabellen zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.

IR-Spektren:

Erwartungsgemäß erscheinen zwischen 2990 und 2850 cm^{-1} die zumeist wenig intensiven Banden der CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen. Die CH-Deformationsschwingungen der Methylgruppen (asym. bei 1470-1430 cm^{-1} , sym. bei 1390-1370 cm^{-1}) können nicht eindeutig zugeordnet werden, da sich der "fingerprint"-Bereich der Spektren durch eine gro-
se Komplexität, hervorgerufen durch das heteroaromatische System, auszeichnet. Zu bemerken sei noch, daß mit Hilfe der IR-Spektren keine Unterscheidung zwischen heteroaromatischen und den am Stickstoff ge-
bundenen Methylgruppen getroffen werden kann.

Übereinstimmend findet man bei allen Methylverbindungen mehr oder weniger ausgeprägte Banden im Bereich von 3080 bis 3000 cm^{-1} , die den aromatischen CH-Valenzschwingungen entsprechen, sowie ein bis drei Banden zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} des Benzolsystems.

Die Vielzahl der Banden des heteroaromatischen Gerüsts macht eine Interpretation schwierig, so daß hier nur eine Auswahl typischer Banden in Tabelle 1 aufgeführt wird, die dem Vergleich mit den Banden der oli-
gomerer und polymeren Vinylverbindungen dienen soll und dem hetero-
aromatischen System zugeordnet wird.

Tab. 1 Auswahl typischer IR-Banden (cm^{-1}) des nicht und quaternier-
ten Thiazolobenzthiazol- und Benzthiazolsystems

Verbindung	<u>1</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>3b</u>
Thiazolo-	1420 st	1420 st	1475 m	1430 m
benzthiazol-	1370 m	1370 m	1375 m	1360 m
system	1310 w	1310 w	1315 m	1310 (S)
	1240 w	1240 w	1250 m	1225 m
	1185 st	1180 st	1175 (S)	1140 (S)
	1105 st	1100 st		
	1025 w	1025 w	1020 w	1010 w
Perchlorat-	-	-	1080 st	1080 st
anion				

Tab. 1 Fortsetzung

Verbindung	<u>4</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>
Benzthiazol- system	1460 m	1465 m	1465 (S)
	1440 st	1440 st	1445 m
	1380 m	1370 w	1385 m
	1280 m	1275 w	1280 w
	1245 st	1215 m	1215 m
	1180 st	1170 m	1140 (S)
	1025 m	1020 m	1020 m
Perchlorat- anion	-	-	1070 st

st = stark, m = mittel, w = wenig intensive Bande; (S) = Schulter

Auffällig in diesem bandenreichen Abschnitt der Spektren sind bei den Verbindungen 2b, 3b und 5b sehr starke Absorptionen bei 1080 bzw. 1070 cm^{-1} , die für die Schwingungen des Perchloratanions charakteristisch sind.

In Tabelle 2 sind die CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen sowie der aromatischen Systeme und ferner die CH-out-of-plane-Schwingungen der aromatischen Gruppen, die das Substitutionsmuster widerspiegeln, zusammengefaßt.

¹H-NMR-Spektren:

Die ¹H-NMR-Spektren sind ein wichtiges diagnostisches Hilfsmittel zur Bestimmung des Quaternierungsgrads der Methylverbindungen (s. Tab. 3). Das Signal der heteroaromatischen Methylgruppen in 1 wird wie erwartet durch eine einfache Quaternierung in ein Dublett aufgespalten. Das "ursprüngliche" Signal erscheint nun bei geringfügig tieferem Feld. Außerdem findet man ein neues Signal mit gleicher Intensität um weitere 0,3 ppm verschoben, hervorgerufen durch die verminderte Abschirmung infolge der positiven Ladung am in α -Stellung stehenden Stickstoffatom.

Die zweifache Quaternierung von 1 bewirkt eine erneute, allerdings nur geringe, paramagnetische Verschiebung. Gleichzeitig beobachtet

Tab. 2 Einige charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der Methylverbindungen 1 und 4 sowie deren Quartärsalze

Verbin- dung	CH-Valenz arom.	CH-Valenz -CH ₃	Benzol- system	CH-out-of-plane  	
<u>1</u>	3080 w	2970 w	1590 (S)	870 st	
	3060 m	2930 m	1580 st	810 st	
	3000 w	2850 w	1510 w		
<u>2a</u>	3080 w	2970 w	1530 st	870 st	
	3060 m	2930 m		810 st	
	3000 w	2850 w			
<u>2b</u>	3080 w	2990 w	1560 m	880 m	
		2920 w	1520 m		
<u>3b</u>	3080 w	2990 m	1585 m	895 w	
			1515 m	870 w	
				860 w	
<u>4</u>	3070 m	2970 w	1600 m		765 st
	3040 w	2930 w	1555 w		735 st
	3000 w	2850 (S)	1530 st		
<u>5a</u>	3060 (S)	2970 w	1590 m		770 st
	3010 w	2950 (S)	1530 m		
		2900 (S)			
<u>5b</u>	3090 (S)	2970 w	1580 m		780 st
	3070 m	2920 w	1520 m		
	3010 w				

st = stark, m = mittel, w = wenig intensive Bande; (S) = Schulter

Tab. 3 Chemische Verschiebungen (ppm) der Methylverbindungen 1 und 4 sowie deren Quartärsalze

Verbin- dung	Lösungs- mittel	Protonen der Substituenten			
		$\tau_{\text{C-CH}_3}$	$\tau_{\text{N-CH}_3}$	$\tau_{\text{arom. H}}$	
<u>1</u>	CDCl_3	7,17 (6)		1,79 (1)	1,48 (1)
<u>2a</u>	DMSO-d_6	7,02 (3)	6,70 (3)	5,64 (3)	1,05 (1) 0,84 (1)
<u>2b</u>	DMSO-d_6	7,09 (3)	6,79 (3)	5,72 (3)	1,19 (1) 1,05 (1)
<u>3b</u>	DMSO-d_6		6,72 (6)	5,64 (6)	0,81 (1) 0,60 (1)
<u>4</u> ⁶⁵⁾		7,20			2,9 bis 1,9
<u>5a</u>	DMSO-d_6		6,73 (3)	5,72 (3)	2,4 bis 1,4 (4)
<u>5b</u>	DMSO-d_6		6,83 (3)	5,79 (3)	2,5 bis 1,5 (4)

In Klammern: Intensität der Integrale

man wieder ein Singulett für die heteroaromatischen Methylgruppen.

Der Vergleich der Anionen zeigt einheitlich, daß die Perchlorat-anionen gegenüber den Iodidanionen die Abschirmung verstärken, was sich in einer Verschiebung der Resonanzsignale zu tieferen Frequenzen bemerkbar macht.

MS-Spektren:

Mit Ausnahme der Methylverbindungen 1 und 4 treten aufgrund der ioni-schen Struktur der Quartärsalze naturgemäß keine Molpeaks auf. Die analytisch wertvolle Ermittlung der Molekülkationen ist dagegen durch das Vorfinden der $(\text{M-X})^+$ -Peaks ($\text{X} = \text{I}, \text{ClO}_4$) eindeutig gegeben. Daneben beobachtet man die für schwefelhaltige Substanzen typischen Isotopenpeaks $(\text{M-X+1})^+$ und $(\text{M-X+2})^+$.

Mit Hilfe von peak-matching bei Hochauflösung zur Bestimmung der exak-ten Massen sowie die Aufnahme von Metastabilen-Peak-Spektren unter Verwendung der DADI-Methode (direct analysis of daughter ions) wird im folgenden versucht, die Fragmentierungsmechanismen, hauptsächlich die der quaternierten Verbindungen, zu klären.

Die Diskussion der Abbauschemata beschränkt sich vor allem auf Massen-bereiche über 100, da die große Zahl der Peaks bei kleineren m/e -Werten

eine eindeutige Zuordnung erschwerte.

Bei den nicht quaternierten Methylverbindungen 1 und 4 weisen die $(M-1)^+$ -Peaks die höchste Intensität (Basispeak = 100 % B) der Spektren auf.

Übereinstimmend findet man bei allen Quartärsalzen die intensivsten Peaks (bezogen auf $m/e > 100$), die $(M-HX)^+$ respektive $(M-2HX)^+$ bei der Verbindung 3b entsprechen. Anhand der bedeutend höheren Intensitäten der Folgefragmente kann ersehen werden, daß die Abspaltung von HX gegenüber der des Anions X^- bevorzugt ist.

Es wird davon ausgegangen, daß die Abspaltung von H bei den nicht quaternierten Verbindungen bzw. von HX bei den Quartärsalzen, in Analogie zu beschriebenen Ringerweiterungen bei isomeren Methyldolen^{66, 67}, von einem Übergang vom Thiazol- zum Thiazinsystem begleitet wird. Diese Voraussetzung wird durch verschiedene typische Spaltstücke wie HCN untermauert.

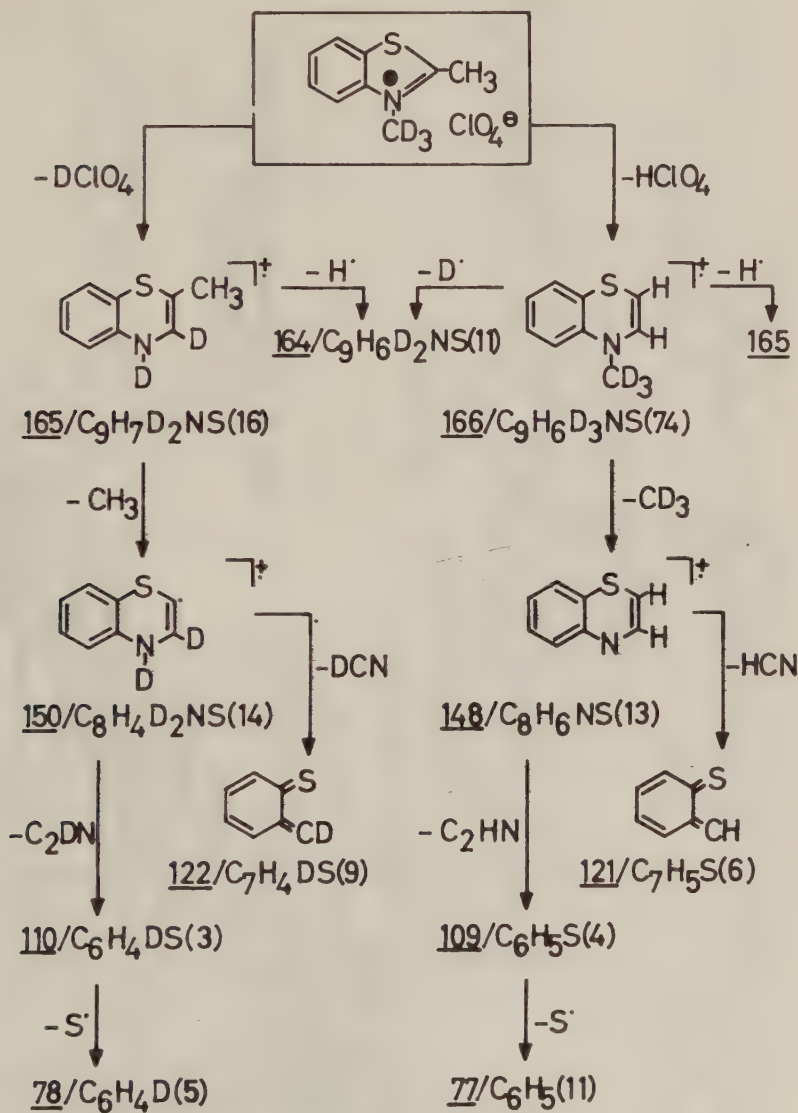
Da die H-Wanderung bei der Ringerweiterung der N-methylierten Salze sowohl von der C-CH₃- als auch von der N-CH₃-Gruppe ausgehen kann, wurde zur näheren Klärung dieser Frage, 4 mit deuteriertem Methyljodid umgesetzt, so daß ein partiell deuteriertes Analoga von 5b, das 2-Methyl-3-(d₃-methyl)benzthiazolium-perchlorat (5c) zur massenspektrometrischen Untersuchung vorlag.

Es wurde dabei neben einer HClO₄- auch eine DCIO₄-Abspaltung registriert, wodurch beide Möglichkeiten der Ringerweiterung gegeben sind (s. Abb. 1). Der weitere Abbau dieser Radikalkationen verläuft vergleichbar: Fragmentierung von CH₃ (bzw. CD₃), danach konkurriert eine HCN- (DCN-) mit einer C₂HN- (C₂DN-) Abspaltung mit anschließender S-Eliminierung zum Phenylkation.

Einen tieferen Einblick in die Fragmentierungsmechanismen erlauben die Metastabilen-Peak-Spektren. Stellvertretend für alle Quartärsalze wurden die jeweiligen Perchlorate untersucht, wobei hier nur der dominierende Fragmentierungsweg, also ausgehend vom $(M-HX)^+$ -Peak, erörtert werden soll (s. Abb. 2 und 3).

Für den $(M-HX)^+$ -Peak sind verschiedene isomere Strukturen denkbar. Aus allen Strukturtypen lassen sich eindeutig die im Vordergrund

Abb. 1 Fragmentierungsschema der Verbindung 5c



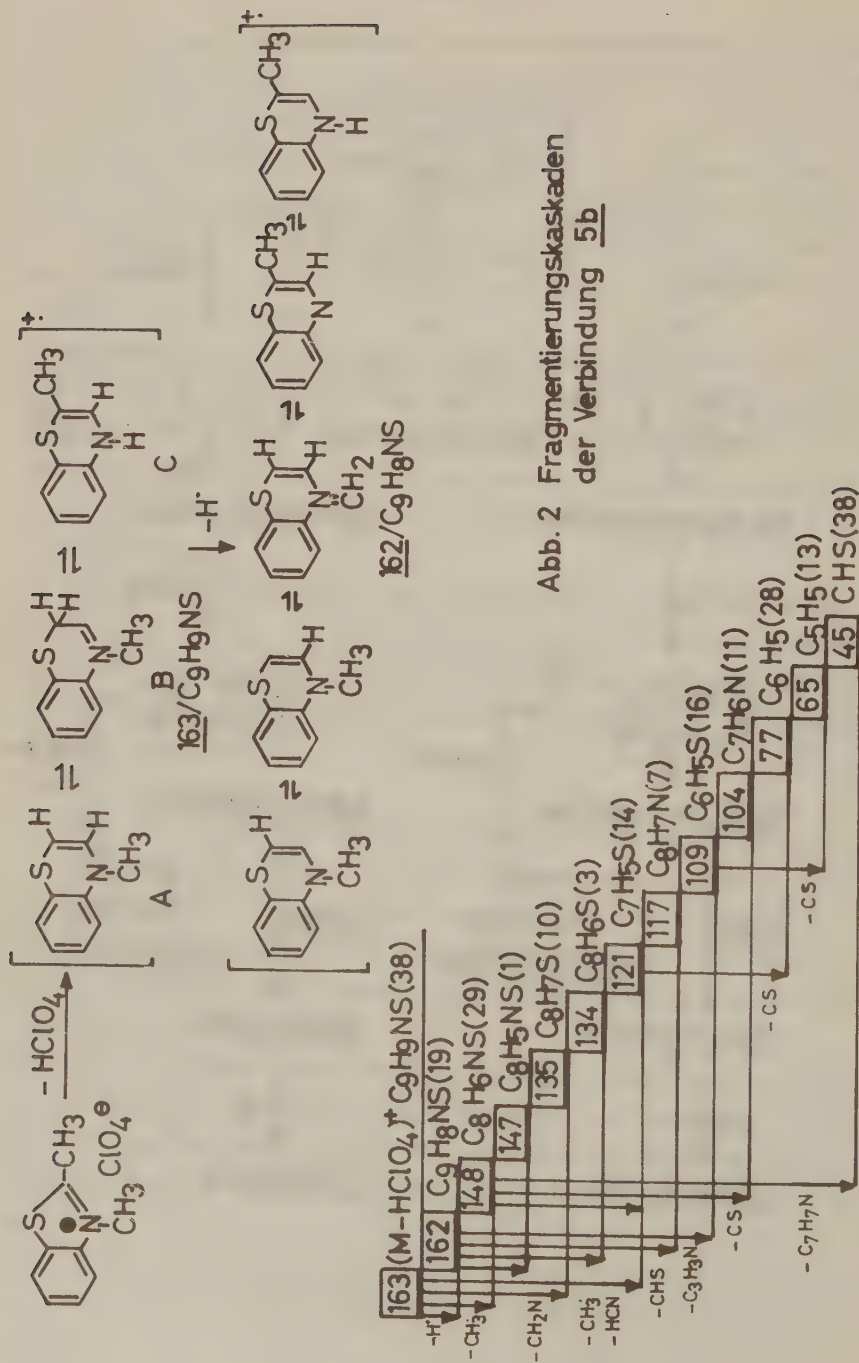


Abb. 2 Fragmentierungskaskaden der Verbindung **5b**

stehende Abspaltung einer CH_3 -Gruppe (bei 3b zwei CH_3 -Gruppen) erklären. Daneben findet man auch eine CH_2N - (aus Struktur C) und CH_3CN - (aus Struktur B bei den Verbindungen 2b und 3b) bzw. $(\text{CH}_3 + \text{HCN})$ -Fragmentierungen (aus Struktur A bei 5b). Eine weitere Bestätigung der isomeren Formen ergibt sich aus den Folgefragmentierungen der $(\text{M}-1-\text{HX})^+$ - bzw. $(\text{M}-\text{HX}-\text{CH}_3)^+$ -Peaks, nämlich eine HCN -Abspaltung ausgehend vom Isomeren A oder C und eine CS -Eliminierung, die auf der isomeren Form C oder eine CHS -Eliminierung, die auf der isomeren Form A basiert. Eine denkbare CH_2S -Fragmentierung aus dem Isomeren B kann bei den Quartärsalzen nicht eindeutig, jedoch bei der nicht quaternierten Verbindung 1 beobachtet werden.

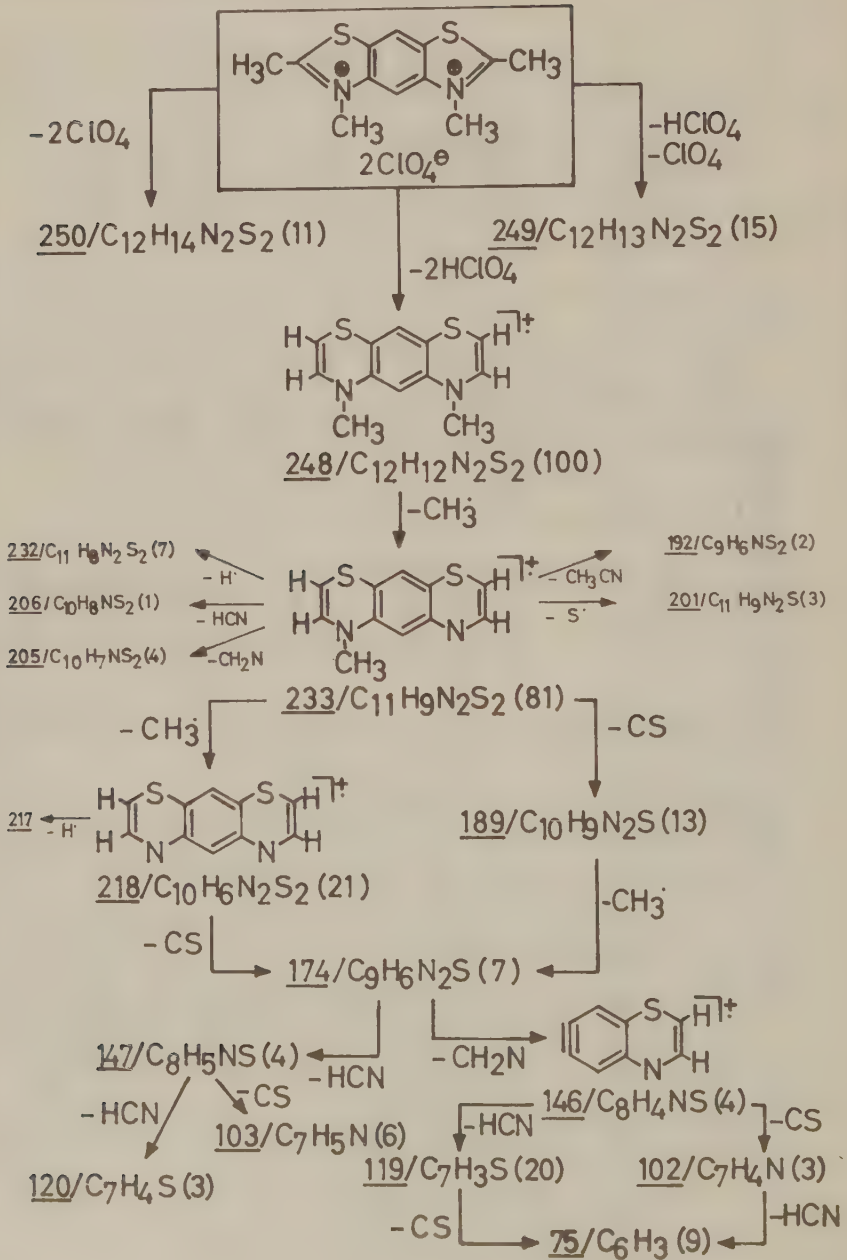
Die Ringerweiterung und das damit verbundene Gleichgewicht kann demnach als kennzeichnend für annullierte Thiazolsysteme angesehen werden.

Einige typische Bruchstücke sind in Tabelle 4 zusammengestellt, wobei jeweils vergleichbare Tochterfragmentationen betrachtet werden. Es ist zu ersehen, daß die Quartärsalze prinzipiell nach einem gleichen Schema abgebaut werden.

In Abb. 4 ist der Hauptfragmentierungsgang für das zweifach quaternierte Salz 3b vorgeschlagen.

Bei dem nicht quaternierten Analogen 1 sind im Vergleich dazu einige geringe Abweichungen vom vorgeschlagenen Schema zu erkennen. Der intensivste Tochterpeak ausgehend von $(\text{M}-1)^+$ rührt von einer CH_3CN -Abspaltung her, wobei das Bruchstück $m/e = 175$ gebildet wird. Auffällig sind die Folgefragmentierungen von CH_2S und S ($m/e = 187$) aus $(\text{M}-1)^+$. Im untergeordneten Maße tritt auch eine HCN -Eliminierung auf. Der weitere Abbau der Spaltstücke $m/e = 187$ und 175 verläuft dann wieder auf vergleichbare Art wie bei den Quartärsalzen, wobei vor allem Abspaltungen von HCN , CH_3CN , CS und S dominieren.

Abb. 4 Abbauschema der Verbindung 3b



3.1.2 Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit Thiazolo[4,5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazoleinheiten*

3.1.2.1 Untersuchung der Kondensationsbedingungen

Heteroaromatische Verbindungen mit zum Stickstoff α -ständigen, aktivierten Methylgruppen gehen bekanntlich mit aromatischen Aldehyden leicht Knoevenagel-Kondensationen zu den entsprechenden Vinylenen ein⁶⁹⁻⁷¹⁾. Derartige Kondensationen ausgehend von 1 oder 4 sind von verschiedenen Autoren unter Verwendung von ZnCl_2 ⁷²⁾, SnCl_2 ⁷³⁾ bzw. KOCH_3 ⁷¹⁾ als Kondensationsmittel beschrieben.

Anhand der Kondensation von 1 mit Benzaldehyd (6a) zum 2,6-Distyrylthiazolo[4,5-f]benzthiazol (7a)⁷³⁾ wurden die Reaktionsbedingungen sowohl in der Lösung als auch in der Schmelze studiert.

Aufbauend auf Versuche von I. Dornacher⁷⁴⁾ wurde die Kondensation in absol. Ethanol durchgeführt, wobei verschiedene Basen als Kondensationsmittel mit einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen 1 : 6a : Base von 2 : 4 : 5 eingesetzt wurden. Die Kondensationszeit betrug jeweils 5 Stunden, wobei am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre erhitzt wurde. Hierbei wurde das gelbe 7a mit Natriummethanolat als Base in 46proz. Ausbeute, mit Natriummethanolat in 49proz. Ausbeute und mit Kalium-tert-butanolat in 55proz. Ausbeute gewonnen. Eine Verlängerung der Kondensationszeit führte zu keinen höheren Ausbeuten.

Die Ausbeuten beziehen sich alle auf intensiv im Vakuum getrocknete Rohprodukte.

Beim Einsatz von absol. Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Triethylamin als Reaktionsmedium konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Durch Verwendung von absol. DMF als Lösungsmittel (Kondensationstemperatur 100-110°C) konnten wohl höhere Ausbeuten erreicht werden, nämlich mit KOH als Kondensationsmittel 82% bzw. mit Kalium-tert-butanolat 86%, doch gelang eine analysenreine Isolierung von 7a aus den Rohprodukten nicht.

* Die hier beschriebenen Ergebnisse sind auszugsweise bereits veröffentlicht⁶⁸⁾.

Ähnlich verliefen die Kondensationsversuche analog der Anilsynthese⁶²⁾, bei denen 1 mit Benzanilid statt 6a in absol. DMF und KOH oder Kalium-tert-butanolat umgesetzt wurden. Bei Variation der Kondensationstemperatur, -zeit und der Basenkonzentration konnte 7a in Ausbeuten zwischen 72 und 95 % erhalten, jedoch auch hier nicht analysenrein synthetisiert werden.

In Anlehnung der von M. Hasegawa et.al.⁷⁵⁾ beschriebenen Kondensation zum 2,5-Distyrylpyrazin mit Benzoesäureanhydrid (BSA) als Lösungs- und Kondensationsmittel wurde 1 und 6a in einem 10-12 molaren Überschuß an BSA im Bombenrohr 20 Stunden auf 180°C erhitzt, wobei 7a in 73 proz. Ausbeute anfiel.

Obwohl die Kondensationen in DMF sowie nach der Anilsynthese zu den besten Rohausbeuten führen, sind die Umsetzungen in Ethanol mit Alkali-alkoholaten bzw. in BSA den erstgenannten vorzuziehen, da die Aufarbeitung der angefallenen Rohprodukte keine Schwierigkeiten bereitete. Tabelle 5 vergleicht die erfolgreichen Darstellungsmethoden für 7a.

Tab. 5 Ausbeuten und Schmelzpunkte von 7a in Abhängigkeit von der Darstellungsmethode

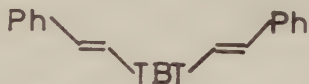
Methode	Rohaus- beute [% d.Th.]	Ausbeute [% d.Th.]	Schmp. [°C]
C ₂ H ₅ OH/NaOCH ₃	46	16,5	270-275
C ₂ H ₅ OH/NaOC ₂ H ₅	49	15	270-275
C ₂ H ₅ OH/KOC(CH ₃) ₃	55	18	271-275
Schmelzkond. in BSA	73	39	293-295

Auffällig sind die Abweichungen in den Schmelzpunkten der in Lösung zu den in der Schmelze gewonnenen Produkten, obwohl aus dem gleichen Lösungsmittel (Heptan) umkristallisiert wurde. Eine Möglichkeit der Interpretation dieser Differenzen wären cis-trans-Isomerengemische, die bei der Kondensation in Ethanol anfallen.

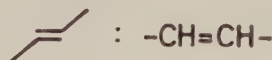
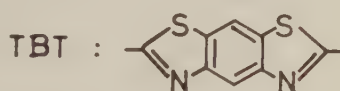
Daraufhin wurden alle Produkte mit katalytischen Mengen Iod in absol. p-Xylol behandelt, um etwaige cis-Anteile umzulagern³⁷⁾. Da nach

dieser Behandlung mit Iod vergleichbare Abweichungen in den Schmelzpunkten festzustellen waren und die Elektronenspektren praktisch identisch sind, ist die Hypothese einer "groß-cis"- und "groß-trans"-Form denkbar:

groß-cis:



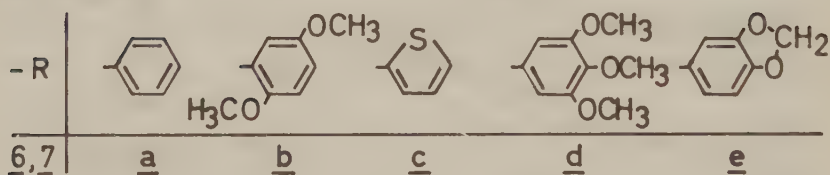
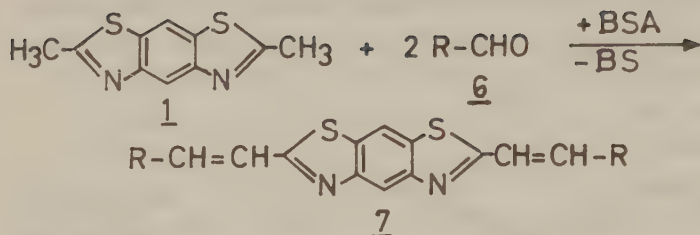
groß-trans:



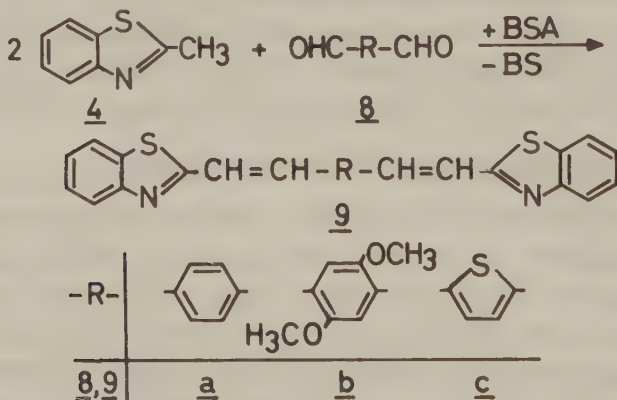
^1H -NMR-Spektren können infolge der geringen Löslichkeit von 7a in geeigneten Lösungsmitteln zur Klärung dieser Frage nicht hinzugezogen werden. In diesem Zusammenhang angefertigte Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen für beide Substanzen deckungsgleiche Reflexe, so daß offenbar gleiche Kristallsysteme vorliegen. Die Schärfe der Reflexe weist allerdings bei dem höher schmelzenden Produkt auf höhere Kristallinität hin.

3.1.2.2 Synthese der oligomeren Modellverbindungen

Nachdem sich die Schmelzkondensation in BSA bei der Synthese von 7a als hervorragender Syntheseweg bewährte, erfolgte die Darstellung einiger substituierter Styryl- bzw. Thienylvinylverbindungen mit Thiazolo-[4,5-f]benzthiazolbausteinen aus 1 und verschiedenen aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyden (6a-e) durch 20 stündiges Erhitzen im Bombenrohr bei 180°C in einem 10-12 molaren Überschuß an BSA. Anschließend wurden die farbigen Kondensationsprodukte vom überschüssigen BSA und entstandener Benzoesäure, BS, abgetrennt (s. Exp. Teil) und im Vakuum getrocknet.



Eine weitere Reihe von Modellverbindungen konnte durch analoge Reaktionen von 4 mit aromatischen bzw. heteroaromatischen Dialdehyden (8a-c) synthetisiert werden.



In der nachfolgenden Tabelle 6 sind neben den Rohausbeuten auch Ausbeuten, die sich auf umkristallisierte, analysenreine Produkte beziehen, mit angegeben.

Tab. 6 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit Thiazolo[4,5-f]-benzthiazol- bzw. Benzthiazoleinheiten

Verbindung	Rohausbeute [% d. Th.]	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Schmp. [°C]
<u>7a</u>	73	39	gelbe Kristalle	293-295
<u>7b</u>	99	22	gelbe, verfilzte Nadeln	211-214
<u>7c</u>	75	62	gelbbraune, verfilzte Nadeln	296-300
<u>7d</u>	50	18	gelbe, verfilzte Nadeln	225-227
<u>7e</u>	46	9,5	gelbes Pulver	nicht bis 330
<u>9a</u>	65	55	gelbe, glänzende, schuppige Kristalle	288-292
<u>9b</u>	65	47	orange, verfilzte Nadeln	250-253
<u>9c</u>	33	24	rostrotes, feinkrist. Pulver	215-217

Strukturbeweise dieser Verbindungen werden durch Elementaranalysen, IR-, MS- und Elektronenspektren eindeutig geliefert.

Von den Oligomeren wurde ein wichtiger Aufschluß über die Entstehung reiner trans-Vinylengruppen bei der durchgeführten Schmelzkondensation erwartet. Dabei geben die scharfen Schmelzpunkte bereits einen Hinweis auf sterische Einheitlichkeit der Vinylenbrücken, denn bei cis-trans-Isomergemischen wären größere Schmelzintervalle zu erwarten gewesen.

Bei den IR-Spektren zeigen alle Modellverbindungen in signifikanter Weise eine relativ intensive CH-out-of-plane-Schwingung bei 950 cm^{-1} sowie eine CH-Valenzschwingung bei 2990 cm^{-1} , die beide für trans-Vinylengruppen typisch sind.

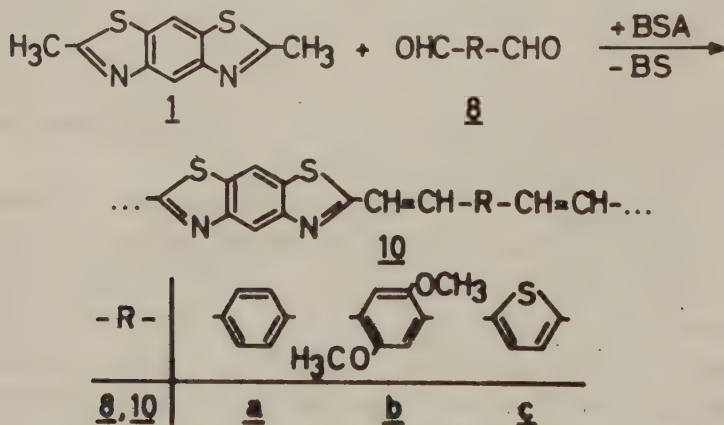
Außerdem wurde am Beispiel der Verbindung 7b versucht, durch Iodbehandlung mögliche cis-Anteile in die trans-Form zu isomerisieren³⁷⁾, wobei sich der Schmelzpunkt jedoch nicht änderte.

Aufgrund der geringen Löslichkeit in geeigneten Solventien sind ^1H -NMR-

Spektren nur bei den Oligomeren 7b, 7d, 9b und 9c möglich, mit deren Hilfe allerdings keine charakteristische Spin-Spin-Kopplungskonstante für die Vinylprotonen bestimmt werden konnte, da entweder deren Resonanz von der der aromatischen Protonen überlagert wird oder im Bereich der olefinischen Protonen unerwartet ein Singulett erscheint (s. auch Kap. 3.2.2).

3.1.2.3 Synthese der polymeren Vinylene

Zur Gewährleistung eines möglichst hohen Polykondensationsgrades wurde 1 mit den Dialdehyden 8a-c im exakten Molverhältnis von 1 : 1 eingesetzt, wiederum in BSA bei 180°C durch 20 stündiges Erhitzen im Bombenrohr. Die auf gleiche Weise wie bei den Modellverbindungen erhaltenen Rohprodukte wurden mit Ethanol, Benzol und Aceton erschöpfend extrahiert, um die niedermolekularen Anteile herauszulösen, wobei Substanzverluste von 14 bis 17 % auftraten.



Nach den gewonnenen Erfahrungen bei den oligomeren Verbindungen wird davon ausgegangen, daß die Polykondensate in der trans-Form vorliegen.

Molekularmassenbestimmungen sind infolge der Unlöslichkeit in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie konz. H_2SO_4 nicht möglich.

Tab. 7 Charakterisierung der polymeren Vinylene mit Thiazolo[4,5-f]-benzthiazolsystemen

Polymeres	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Erweichungs- punkt[°C]
<u>10a</u>	66	gelbes Pulver	nicht bis 330
<u>10b</u>	79	rostbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>10c</u>	86	rotbraunes Pulver	nicht bis 330

Die thermogravimetrische Untersuchung* ergab, daß 10a und 10b bis 300°C sowie 10c bis 320°C in Luft Gewichtskonstanz aufweisen. Oberhalb dieser Temperaturen werden die Polymeren bis ca. 600°C (10a bis 650°C) praktisch quantitativ in exothermer Reaktion abgebaut.

Die Strukturbestätigung der Polymeren erfolgte neben den Elementaranalysen anhand von IR-Banden, die große Ähnlichkeit bzw. Übereinstimmung mit denen der Modellverbindungen zeigen. Neben den kennzeichnenden Banden bei 2990 und 950 cm⁻¹ für die trans-Vinylengruppierung werden Banden von Aldehydendgruppen bei 1695 bis 1665 cm⁻¹ sowie bei 10a auch Banden von Methylendgruppen bei 2920 und 2820 cm⁻¹ gefunden (weitere Banden s. Kap. 3.2.1)

3.1.3 Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazol-einheiten

3.1.3.1 Untersuchung der Kondensationsbedingungen

Die Reaktivität von Quartärsalzen von 1 gegenüber aromatischen Aldehyden zeigt sich nach W. Ried und R. Bender⁷⁶⁾ bereits bei der direkten Umsetzung in alkoholischer Lösung, was allerdings nach Ergebnissen einer früheren Arbeit⁵⁴⁾ beim Einsatz von 2a nicht beobachtet werden konnte. Erst nach Zusatz von Alkalialkoholaten trat in alkoholischer Lösung eine Kondensation ein, wobei nur die zum quaternierten Stickstoff-

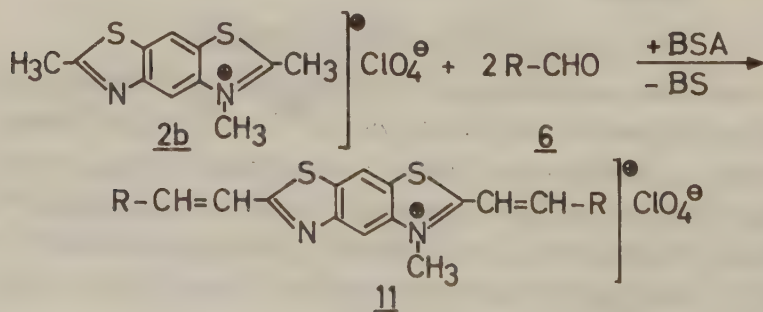
* Durchgeführt mit einem "Mettler Thermoanalyzer 2" mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 4°C/min.

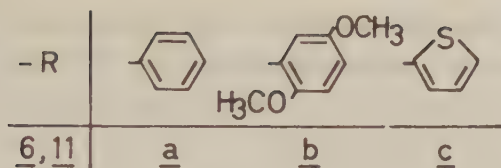
atom α -ständige Methylgruppe die Kondensation einging, wodurch die Synthese von polymeren Vinylenen ausgeschlossen war. Härtere Kondensationsbedingungen wie die Schmelzkondensation in BSA waren selbst bei einer Kondensationstemperatur von 100°C nicht anwendbar, da offenbar Entquaternierung erfolgt.

Vom entsprechenden Perchlorat 2b wurde eine höhere thermische Beständigkeit erwartet, so daß Schmelzkondensationen in BSA mit aromatischen Aldehyden prinzipiell möglich sein sollten. Dies wurde bestätigt, als 2b mit 6a in einem etwa 10 molaren Überschuß an BSA 20 Stunden im Bombenrohr auf 150°C erhitzt wurden. Zuvor wurde das Rohr nach Beschickung auf ca. 1 mbar evakuiert und dann erst zugeschmolzen, um Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff weitgehend auszuschließen. Bei diesem Kondensationsversuch erwiesen sich beide heteroaromatischen Methylgruppen in 2b als reaktionstänig, erkenntlich am Kondensationsprodukt, dem 3-Methyl-2,6-distyrylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (11a), welches in 53 proz. Ausbeute anfiel.

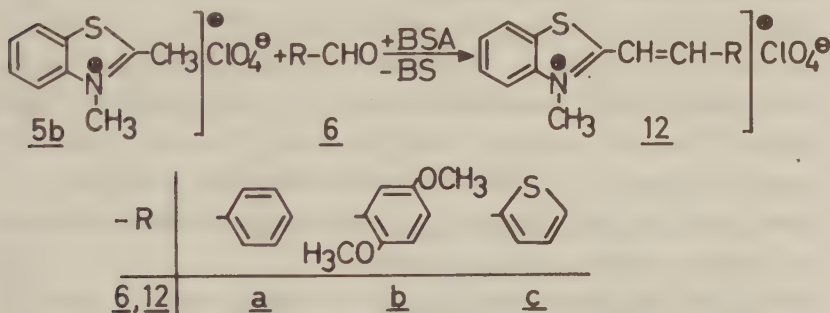
3.1.3.2 Synthese der oligomeren Modellverbindungen

Durch analoge Umsetzungen von 2b mit aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden in BSA bei 150°C und einer Kondensationszeit von 20 Stunden wurde eine Reihe von Thiazolo[4,5-f]benzthiazoliumeinheiten enthaltenen Vinylenen gewonnen.

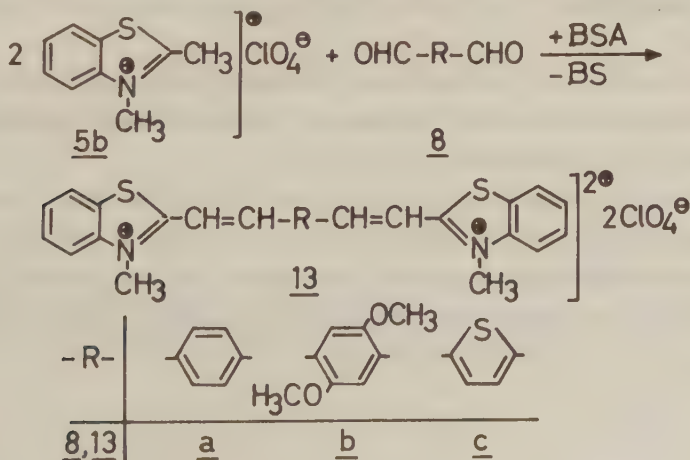




Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ließen sich aus 5b und den oben-
genannten Aldehyden Modellverbindungen mit Benzthiazoliumbausteinen
synthetisieren.



Die Verwendung der Dialdehyde 8a-c führte auf dem entsprechenden Weg
mit 5b zu Dreierkörpern mit quaternierten Benzthiazoliumsystemen.



Die Reinigung der isolierten Kondensationsprodukte nach der Abtrennung von BSA bzw. der gebildeten BS erwies sich bei den Verbindungen 12a-c als unproblematisch, da ein Umkristallisieren aus Methanol oder Ethanol sich als geeignet ergab.

Die Verbindungen 11a-c und 13a-c zeigen dagegen wohl eine gewisse Löslichkeit in Methanol oder ähnlich polaren Solventien, doch reicht diese nicht aus, um sie durch Umkristallisieren zu reinigen. Daraufhin wurden die Rohprodukte mit Methanol extrahiert, bis das abfließende Lösungsmittel fast farblos war, was nach einer Zeit von etwa 200 Stunden der Fall war. Mit Ausnahme der Verbindung 13c verblieben Extraktionsrückstände, die, wie auch die aus den Extrakten gewonnenen Niederschläge, analytisch und spektroskopisch untersucht wurden. Es zeigte sich, daß sowohl die löslichen als auch die weitgehend unlöslichen Fraktionen die erwarteten Kondensationsprodukte enthielten, wobei die Rückstände (außer bei 11c) höhere Schmelzpunkte und bedeutend größere Analysenreinheit aufweisen.

Eine chromatographische Trennung der löslichen Fraktionen mit SiO_2 oder Al_2O_3 zur Trockensäulenchromatographie der Firma Woelm als Trägermaterial in Verbindung mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen als Laufmittel schlug infolge der zu starken Adsorption an der festen Phase fehl, obwohl deutliche Auftrennungen zu beobachten waren.

Es wurde daher der beträchtliche Ausbeuteverlust durch merkliche Löslichkeit der Produkte während der Extraktion zugunsten eines höheren Reinheitsgrades in Kauf genommen.

Eine Verdoppelung der Kondensationszeit in Kombination mit einer Halbierung der Extraktionszeit führte auch bei dem Oligomeren 13c zu einem Extraktionsrückstand, dessen Analysendaten im Vergleich zu den der löslichen Fraktion ebenfalls eine höhere Reinheit dokumentieren.

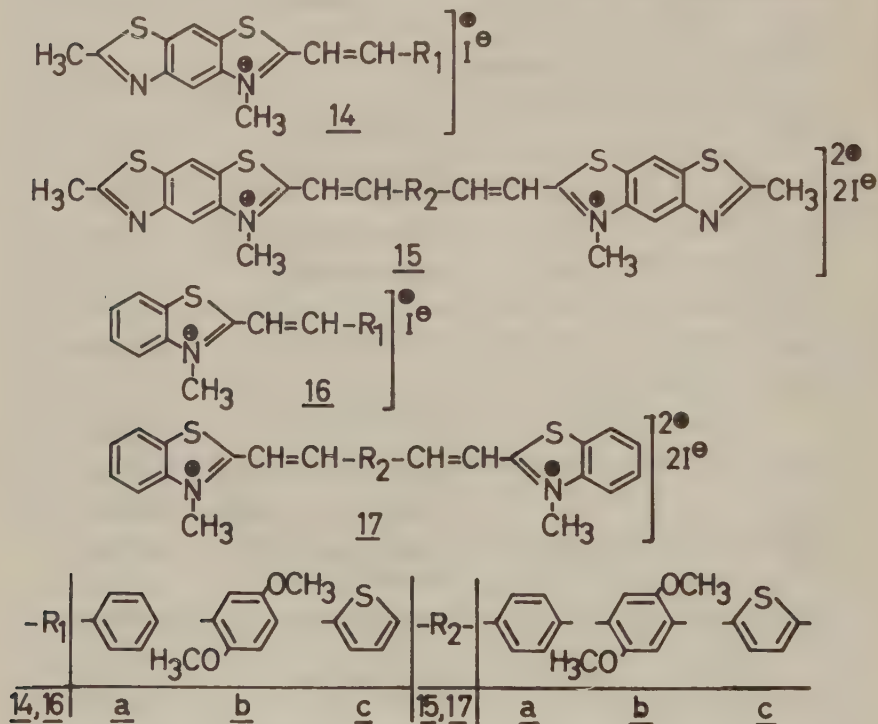
Tab. 8 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazolstrukturen

Ver- bin- dung	Rohaus- beute [% d. Th.]	Ausbeute [% d. Th.] 18cl. {unlösli. Frakt.}	Aussehen	Schmp. [°C]
<u>11a</u>	53	27 {12 ^a }	grünes Pulver	288-293
			dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>11b</u>	59	30 {18 ^a }	dunkelrotes Pulver	312-315
			braunes Pulver	nicht bis 330
<u>11c</u>	69	34 ^a {17}	braunes Pulver	nicht bis 330
			braunes Pulver	nicht bis 330
<u>12a</u>	47	35	gelbe, verfilzte Nadeln	264-266
<u>12b</u>	51	39	rote, verfilzte Nadeln	230-232
<u>12c</u>	71	45	gelbbraune, verfilzte Nadeln	250-253
<u>13a</u>	41	11 {16 ^a }	gelbes Pulver	nicht bis 330
			gelbes Pulver	nicht bis 330
<u>13b</u>	88	46 {22 ^a }	rostrotes Pulver	nicht bis 330
			rotbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>13c</u> ^{b)}	95	nicht isoliert {55}	braunes Pulver	nicht bis 330

a) Fraktion höherer Analysenreinheit

b) Doppelte Kondensations- und halbe Extraktionszeit

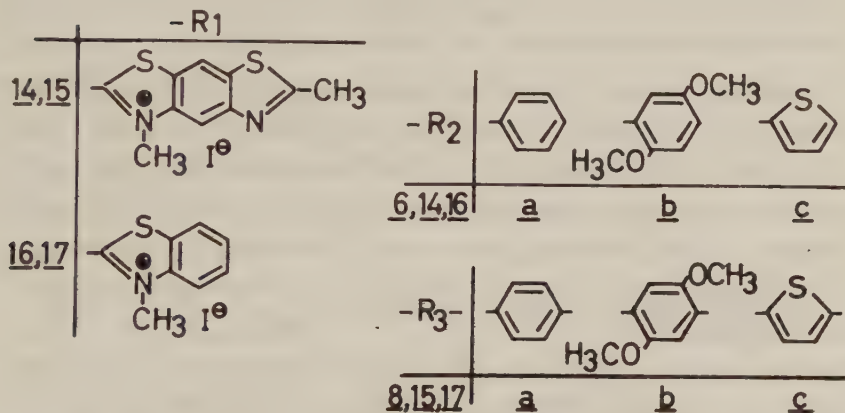
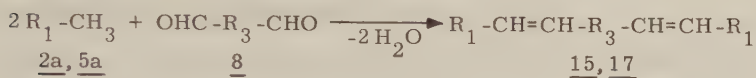
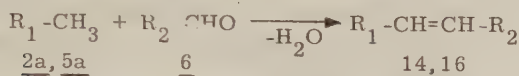
Während der Diplomarbeit⁵⁴⁾ wurden einige oligomere Vinylene, ausgehend von 2a oder 5a, bereits dargestellt und beschrieben:



In Anbetracht der Vollständigkeit der einzelnen Reihen von Modellverbindungen und zwar vor allem in Hinblick auf die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften war es notwendig, einige dieser Oligomeren erneut darzustellen, da teilweise ausreichende Mengen zur Bestimmung der charakteristischen Größen nicht vorlagen bzw. die Analysenreinheit unzufriedenstellend war. In einigen Fällen gelang es dabei, die Ausbeute durch Modifizierung der Aufarbeitungsmethode zu steigern (Einzelheiten s. Exp. Teil).

Die in diesem Rahmen durchgeführten Synthesen erfolgten aus 2a oder 5a entweder mit den Monoaldehyden 6a-c oder mit den Dialdehyden 8a-c.

Kondensiert wurde prinzipiell in absol. Ethanol und Natriumethanolat als Kondensationsmittel durch 5 stündiges Erhitzen am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre.



Tab. 9 Charakterisierung der erneut dargestellten oligomeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- bzw. Benzthiazolbaueinheiten

Ver- bin- dung	Rohaus- beute [% d. Th.]	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Zersetzungs- punkt[°C]
<u>14a</u>	73	49	braunes, feinkristallines Pulver	222-224
<u>14b</u>	69	43	rotbraune Nadeln	214-217
<u>15c</u>	87	28	dunkelgraubraunes Pulver	nicht bis 330

Tab. 9 Fortsetzung

Ver- bin- dung	Rohaus- beute [% d. Th.]	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Zersetzungs- punkt[°C]
<u>16a</u>	63	50	gelbbraune, glänzende, verfilzte Nadeln	249-250
<u>16c</u>	50	34	gelbe, verfilzte Nadeln	261-262
<u>17a</u>	80	44	weinrotes, feinkristallines Pulver	283-287
<u>17c</u>	74	35	dunkelbraunes, feinkristal- lines Pulver	240-244

Zu bemerken sei noch, daß aus dem Reaktionsprodukt von 2a und 6b neben 14b in etwa 2 proz. Ausbeute eine zweite, farblich dunklere Fraktion isoliert werden konnte, deren Löslichkeit bedeutend geringer ist sowie eine erheblich höhere Zersetzungstemperatur zeigt als 14b, was in diesem Fall für eine Kondensation beider heteroaromatischen Methylgruppen spricht, jedoch aus Substanzmangel nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Sämtliche oligomeren Vinylene mit einfach N-methylierten Baueinheiten weisen eine prägnante IR-Bande im Bereich von 975 bis 945 cm^{-1} auf, die für die trans-Vinylengruppe bezeichnend ist. Die CH-Valenzschwingung der trans-Vinylenbrücke kann nicht immer zweifelsfrei zugeordnet werden, da die registrierten Absorptionsfrequenzen von 3010 bis 2990 cm^{-1} auch teilweise als CH-Valenzschwingungen der aromatischen Protonen erklärt werden können (s. Kap. 3.1.1).

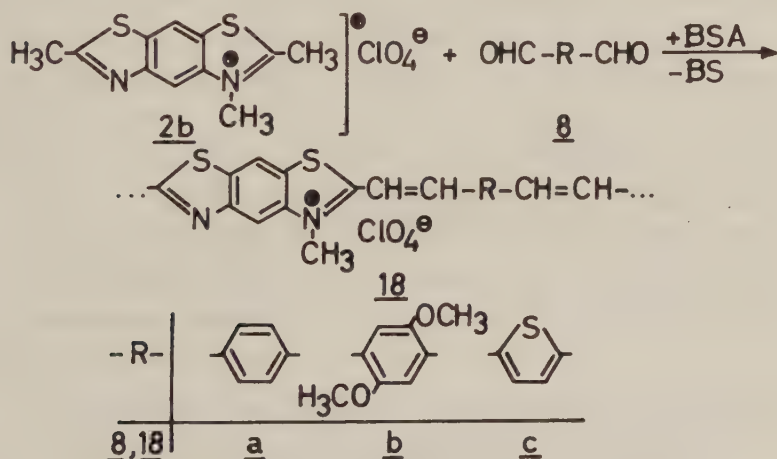
Da die Reaktionstemperatur der in Lösung kondensierten Vinylene niedriger war als bei der Schmelzkondensation, wurde die Verbindung 14a exemplarisch für alle anderen analog entstandenen Modellverbindungen mit Iod behandelt, um eventuell vorliegende cis-Isomere umzulagern. Hierbei ergab sich jedoch keine Änderung des Zersetzungspunktes. Ein weiteres Indiz für einheitliche trans-Vinylenbrücken der in Lösung synthetisierten Oligomeren kann durch die Elektronenspektren erbracht werden. Die nach der Schmelzkondensation gewonnenen Vinylene in der

Perchloratform 12a-c absorbieren praktisch bei der gleichen Wellenlänge wie die in Lösung erhaltenen Vinylene in der Iodidform 16a-c.

Zusätzliche Strukturbeweise für alle Modellverbindungen werden durch Elementaranalysen, weitere IR-Banden, ^1H -NMR - sowie MS-Spektren geliefert (s. entsprechende Kapitel).

3.1.3.3 Synthese der polymeren Vinylene

Voraussetzung zur Synthese von polymeren Vinylenen mit einfach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benzthiazolsystemen ist die bifunktionelle Reaktivität gegenüber aromatischen Dialdehyden eines einseitig quaternierten Salzes von 1. Diese Bedingung konnte nur von 2b bei der Schmelzkondensation in BSA erfüllt werden. Es wurden daher 2b mit den Dialdehyden 8a-c im genauen Molverhältnis 1 : 1 in einem ca. 10 molaren Überschuß an BSA zur Reaktion gebracht, indem 20 Stunden im evakuierten Bombenrohr bei 150°C kondensiert wurde.



Die erhaltenen Schmelzkuchen wurden zermörsert, von überschüssigem BSA bzw. gebildeter BS befreit und mit Ethanol sowie Aceton erschöpfend extrahiert. 16 bis 19% an löslichen Fraktionen wurden dabei abgetrennt.

Tab. 10 Charakterisierung der polymeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten

Polymeres	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Erweichungs- punkt[°C]
<u>18a</u>	57	braunes Pulver	nicht bis 330
<u>18b</u>	81	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>18c</u>	45	schwarzbraunes Pulver	nicht bis 330

Die Stereoselektivität zu reinen trans-konfigurierten Polymeren wird hier vorausgesetzt, bezugnehmend auf Ergebnisse bei Modellverbindungen, die nach gleicher Art dargestellt wurden (s. Kap. 3.1.3.2).

Die Unlöslichkeit der Polykondensate in organischen Lösungsmitteln sowie konz. H_2SO_4 läßt keine Aussagen über Molekülmassen zu.

Bei der thermogravimetrischen Untersuchung* in Luft erwiesen sich die Polymeren 18b und 18c bis 250°C, 18a bis 260°C stabil. Bei höheren Temperaturen werden 18a bis 610°C, 18b bis 570°C und 18c bis 620°C jeweils in zwei Stufen praktisch quantitativ exotherm abgebaut.

Die gute Übereinstimmung der IR-Banden dieser Polymeren mit denen der oligomeren Verbindungen kann neben den Elementaranalysen als Strukturbestätigung angesehen werden. Banden bei 960 bzw. 940 cm^{-1} sowie 2990 cm^{-1} (bei 18c undeutlich) zeigen die trans-Vinylengruppe an. IR-Absorptionsfrequenzen zwischen 1690 und 1650 cm^{-1} lassen sich als Aldehydendgruppen identifizieren, wohingegen Methylendgruppen wegen der verbliebenen N-ständigen Methylgruppe nicht zu bestimmen sind (weitere Banden s. 3.2.1).

3.1.4 Darstellung der oligomeren und polymeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten

3.1.4.1 Untersuchung der Kondensationsbedingungen

Bei dem einfach iodmethylierten Salz von 1, 2a, konnte bei Kondensationsversuchen in Lösung eine erhöhte Reaktivität der in α -Stellung zum qua-

* s. Fußnote auf S. 37

ternierten Stickstoffatom stehenden Methylgruppe gegenüber der zweiten heteroaromatischen Methylgruppe festgestellt werden. Da das entsprechende bis-iodmethylierte Salz von 1 zu Kondensationsversuchen nicht zur Verfügung stand (s. Kap. 3.1.1), konnte die Untersuchung der Reaktivität der heteroaromatischen Methylgruppen von 1 im Falle einer doppelten Quaternierung nur mit dem entsprechenden Diperchlorat 3b durchgeführt werden. Am Beispiel der Reaktion von 3b und 6a zum 3,5-Dimethyl-2,6-distyrylthiazolium[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (19a) wurde versucht, die günstigsten Kondensationsbedingungen in Lösung oder in der Schmelze zu ermitteln.

Die bei den Kondensationsversuchen angefallenen Rohprodukte waren, wenn überhaupt, nur zeitlich sehr aufwendig zu reinigen, da eine Aufarbeitung durch Umkristallisieren aus gängigen organischen Lösungsmitteln nicht möglich war. Eine weitere Schwierigkeit lag in der geringen Menge der erhaltenen Rohprodukte, da aufgrund der aufwendigen Gewinnung von 3b die Versuchsansätze so klein wie möglich gehalten wurden. Die Rohprodukte wurden daher spektroskopisch (IR- und soweit möglich auch NMR-Spektren) und teilweise mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie untersucht und daraus auf die Güte der Kondensation geschlossen.

Zusammenfassend kann zu den einzelnen Versuchen gesagt werden, daß die Kondensation von 3b und 6a in absol. Ethanol mit verschiedenen Alkalialkoholaten als Kondensationsmittel sowie in Acetanhydrid/Triethylamin in keinem Fall zum Ziel führten, da die IR-Spektren der erhaltenen Produkte keine für trans-Vinylengruppen typische Banden zeigen.

Bei Verwendung von höher siedenden Lösungsmitteln wie DMF oder Benzylalkohol, analog einer von J. Pinskaya et.al.⁷⁷⁾ beschriebenen Methode, und Piperidin oder wasserfreiem ZnCl_2 ergaben sich Rohprodukte, die eine erfolgreiche Kondensation nicht ausschlossen (wenig ausgeprägte Banden um 960 cm^{-1}). Eine Reinigung der schwarz aussehenden Substanzen erschien jedoch nach einigen Versuchen aussichtslos.

Kondensationsversuche in der Schmelze, sowohl in ZnCl_2 als auch in BSA durchgeführt, erwiesen sich dagegen als günstiger. IR-Banden und ^1H -NMR-Spektren der isolierten Rohprodukte zeigen deutlich eine gelungene

Kondensation an. Bei der ZnCl_2 -Schmelze ist eine Kondensation im Mol-verhältnis 3b : ZnCl_2 von 2 : 1 einer Kondensation im ZnCl_2 -Überschuß vorzuziehen. Als bestes Lösungs- respektive Kondensationsmittel muß allerdings auch hier, d.h. im Fall von 3b, ESA aufgrund der höheren Ausbeuten hervorgehoben werden.

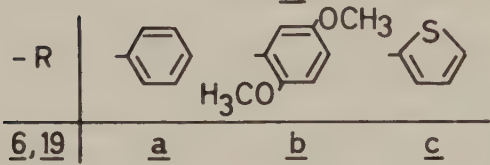
Bei der Umsetzung von 3b mit 6a in einem etwa 20 molaren Überschuß an BSA ließ sich bei einer Kondensationszeit von 24 Stunden im evakuierten Bombenrohr bei 180°C ein Produkt synthetisieren, dessen nach Methanol-extraktion löslicher Teil im Dünnschichtchromatogramm 3 bis 4 Fraktionen aufwies, von denen eine mit der weitgehend unlöslichen Fraktion übereinstimmte. Die Analysenwerte dieser unlöslichen Fraktion zeigten gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten für 19a. Durch Verlängerung der Kondensationszeit auf 160 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 120 - 125°C konnte die Ausbeute auf 62 % (methanolunlöslicher Teil 19 %) gesteigert werden.

Endgültig kann nach diesen Versuchen die Frage nach der Reaktivität der Methylgruppen in 1 in Abhängigkeit vom Quaternierungsgrad nicht beantwortet werden, da einerseits bei härteren Reaktionsbedingungen (Kondensation in geschmolzenem BSA) in jedem Fall eine Kondensation mit aromatischen Aldehyden zu erkennen war und andererseits ein echter Vergleich schon aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Quartärsalze (Iodid und Perchlorat) nicht unbedingt gegeben ist.

Vergleicht man dagegen nur die Schmelzkondensationen von 1, 2b und 3b bezüglich ihrer Ausbeuten, so läßt sich kein signifikanter Gang festhalten, der etwas über die Reaktivität der Methylgruppen dieser Verbindungen aussagen würde.

3.1.4.2 Synthese der oligomeren Modellverbindungen

Nach der am günstigsten ermittelten Kondensationsmethode wurden aus 3b und den aromatischen Aldehyden 6a-c Styryl-, Dimethoxystyryl- sowie Thienylvinylverbindungen mit Thiazoliumo[4,5-f]benzthiazoliumstrukturen durch Reaktion in einem ca. 20 fach molaren Überschuß an BSA bei 120 - 125°C und 160 stündiges Erhitzen im evakuierten Bombenrohr hergestellt.



Tab. 11 Charakterisierung der oligomeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazolbaueinheiten

Ver- bin- dung	Rohaus- beute [% d. Th.]	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Schmp. [°C]
<u>19a</u>	62	19	okerfarbenes Pulver	nicht bis 330
<u>19b</u>	90	64	dunkelrotbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>19c</u>	91	54	braunes Pulver	nicht bis 330

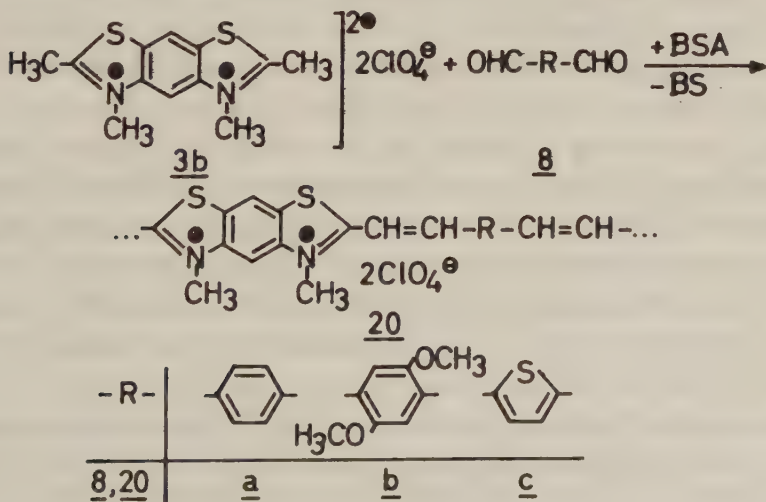
Wie schon bei den Kondensationsprodukten ausgehend von 1 bzw. 2b wird auch hier von sterisch einheitlichen trans-Vinylengruppen ausgegangen. Deutlich erkennbare IR-Absorptionen bei 960 bis 955 cm⁻¹ weisen auf das Vorliegen von trans-konfigurierten Produkten hin.

Die ¹H-NMR-Signale der olefinischen Protonen lassen sich bei 19a und 19c nicht eindeutig bestimmen, da es wiederum zu Überlagerungen mit den Signalen der aromatischen Protonen kommt. Dagegen wird bei 19b wie schon in anderen Fällen (7b, 7d) ein Singulett für die Vinylprotonen beobachtet, wodurch eine Ermittlung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten nicht möglich ist.

Elementaranalysen, IR-, MS- und Elektronenspektren erbringen ausreichende Beweise für die vorgeschlagene Struktur dieser Oligomeren (s. entsprechende Kapitel).

3.1.4.3 Synthese der polymeren Vinylene

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung der Modellverbindungen 19a-c wurden aus 3b und den aromatischen Dialdehyden 8a-c polymere Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benz-thiazolsystemen erhalten (Molverhältnis 3b : 8 = 1 : 1).



BSA und BS wurden wieder abgetrennt und die Rohprodukte einer erschöpfenden Extraktion mit Ethanol, Benzol sowie Aceton unterworfen. Hierbei waren Substanzverluste von 11 bis 55 % zu verbuchen.

Tab. 12 Charakterisierung der polymeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazolbausteinen

Polymeres	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Erweichungs- punkt[°C]
<u>20a</u>	18	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>20b</u>	45	schwarzbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>20c</u>	37	schwarzbraunes Pulver	nicht bis 330

Vollständige trans-Konfiguration der Polykondensate wird wiederum vorausgesetzt, in Analogie zu den nach gleicher Methode gewonnenen Modellverbindungen.

Eine Molekülmassenbestimmung konnte auch hier infolge der Unlöslichkeit der Polymeren in organischen Solventien und konz. H_2SO_4 nicht durchgeführt werden.

Die thermogravimetrische Untersuchung* unter Luft läßt eine Gewichtskonstanz der Polymeren bis etwa 250°C beobachten. Bei weiterer Temperatursteigerung werden sie in 2 bis 3 Stufen praktisch quantitativ bis ca. 600°C exotherm abgebaut.

Die IR-Spektren der polymeren Vinylene zeigen große Ähnlichkeit und Übereinstimmung mit denen der Modellverbindungen und bestätigen somit die Struktur. Um 960 cm^{-1} findet man die für trans-Vinylengruppen typische Bande der CH-out-of-plane-Schwingung. Daneben lassen Banden um 1660 cm^{-1} auf Aldehydendgruppen schließen. Methylendgruppen können wegen der vorhandenen Methylgruppen am Stickstoff nicht zugeordnet werden (weitere Banden s. Kap. 3.2.1).

Hinzuweisen ist noch auf die Tatsache, daß die Elementaranalysen der Polymeren 20a-c übereinstimmend zu hohe Kohlenstoffwerte und zu nie-

*vgl. Fußnote auf S. 37

drige Chlorwerte ergeben, was eine teilweise Entquaternierung während der Kondensation annehmen lassen könnte. Dagegen sprechen jedoch eindeutig die Analysendaten der unter den gleichen Reaktionsbedingungen synthetisierten oligomeren Verbindungen, die diese Abweichungen nicht zeigen. Ein teilweiser Austausch des Anions (Perchlorat gegen Benzoat) der Polymeren dürfte ebenfalls nicht vorliegen, da eine nachträgliche Behandlung der Produkte, bei der sie 7 Tage in verd. HClO_4 gerührt wurden, keine Veränderungen in den Analysenwerten ergibt.

3.2 Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten oligomeren und polymeren Vinylene*

Von den unter 3.1 beschriebenen Modellverbindungen und Polymeren mit Thiazolobenzthiazol- bzw. Benzthiazoleinheiten wurden IR-, MS- und Elektronenspektren angefertigt, die der Charakterisierung dienen sollen. Soweit es die Löslichkeit der oligomeren Vinylene zuließ, wurden auch ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Der Vollständigkeit halber sowie des besseren Vergleichs wegen sind in die einzelnen Übersichten auch solche Verbindungen mit aufgeführt, die bereits in der Diplomarbeit⁵⁴⁾ beschrieben sind und im Rahmen dieser Arbeit nicht neu synthetisiert wurden.

3.2.1 IR-Spektren

Die Aufnahme sämtlicher IR-Spektren wurde an KBr-Preßlingen durchgeführt.

Im Kap. 3.1.1 (Tab. 1) ist eine Auswahl von typischen IR-Frequenzen angegeben, die dem nicht und quaternierten Thiazolobenzthiazol- bzw. Benzthiazolssystem zugeordnet wurden. Da diese Banden zumeist auch bei den vinylsubstituierten Verbindungen und Polymeren wiederzufinden sind, wird auf eine erneute Auflistung verzichtet.

Bei den ionischen Substanzen, die das Perchloratanion enthalten, erscheint in allen Fällen um 1100 cm^{-1} die Absorptionsbande des Perchlorats mit

*Die hierbei verwendeten Kurbezeichnungen für die einzelnen Substanzen sind im Anhang (Kap. 7) erklärt.

mit sehr starker Intensität. Im Vergleich zu den Methylverbindungen ist im allgemeinen bei den Kondensationsprodukten eine Verbreiterung dieser Bande zu beobachten.

Die CH-Aromatenvalenzschwingungen im Bereich von $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ treten bei allen Verbindungen bzw. Polymeren mit meist geringer Intensität auf. Meistens zwei oder drei Banden zwischen $1600\text{ und }1500\text{ cm}^{-1}$ dokumentieren die Anwesenheit von aromatischen Ringen.

Die das Substitutionsmuster am Benzolring anzeigenden CH-out-of-plane-Schwingungen erscheinen bei den erwarteten Frequenzen. Die entsprechenden Absorptionsbanden des Thiophenrings der Substanzen, die mono- oder disubstituierte Thiophenkerne enthalten, sind nicht in jedem Fall eindeutig zuzuordnen, da es teilweise zu Überlagerungen mit Banden kommt, die bereits die Ausgangsverbindungen aufweisen. Solche Banden sind daher in den Tabellen in Klammern angegeben.

Thiophenhaltige Verbindungen bzw. Polymere zeigen darüberhinaus charakteristische Absorptionen in den Bereichen $1450-1410\text{ und }1250-1190\text{ cm}^{-1}$ (78). Diese Schwingungen werden jedoch durch Absorptionen des Benzthiazol-systems überdeckt und daher kann keine Zuordnung getroffen werden.

Mit Ausnahme der Verbindungsreihen 7 und 9, dargestellt aus den nicht N-methylierten Methylverbindungen, erkennt man in der Region von $2980\text{ bis }2860\text{ cm}^{-1}$ meist stufenförmige Absorptionen, hauptsächlich geringer Intensität. Diese durch CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen hervorgerufenen Banden sind zur Charakterisierung nur von untergeordnetem Wert, da, wie oben schon erwähnt, eine Unterscheidung zwischen der gegenüber Aldehyden reaktiven und der inaktiven N-ständigen Methylgruppe nicht gegeben ist. Aus gleichem Grund können diese Banden lediglich in der Polymerenreihe 10 zur Interpretation der endständigen Methylgruppen benutzt werden, wobei die Erwähnung dieser Banden bei den übrigen Polymeren als rein deskriptiv angesehen werden soll.

Schwingungen, die auf Methoxy- bzw. Methylendioxy-substituenten zurückzuführen sind, werden dagegen bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen gefunden und sind den Tabellen 13-16 zu entnehmen.

Die Schwingungen der während der Kondensation gebildeten Vinylenbrücke

Tab. 13 Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) der oligomeren und polymeren Vinylene, dargestellt aus den nicht quaternierten Methylverbindungen 1 und 4

Verbindung bzw. Polymeres	Kurzbezeichnung	CH-Valenz CH=CH _{trans}	C=C-Valenz arom. konj.	CH-Wagging CH=CH _{trans}	Sonstige
<u>7a</u>	Ph-TBT-Ph	2990 w	1630 st	955 st	
<u>7b</u>	Ph-TBT-Ph	2995 w	1625 st	960 st	2830 m -OCH ₃
<u>7c</u>	Th-TBT-Th	2990 w	1620 st	945 st	(860 m -Th)
<u>7d</u>	Ph-TBT-Ph	2990 m	1625 m	955 m	2840 m -OCH ₃
<u>7e</u>	Pip-TBT-Pip	2990 w	1625 m	950 m	2890 m -OCH ₂ O- 2780 w
<u>10a</u>	...TBT-Ph-...	2990 w	1630 m	955 m	2920 w -CH ₃ 2820 w 1695 m -CHO
<u>10b</u>	...TBT-Ph-...	2990 w	1615 st	960 m	2940 w -CH ₃ 2830 w -OCH ₃ 1675 m -CHO
<u>10c</u>	...TBT-Th-...	2990 w	1615 st	940 m	1665 st -CHO (805 m -Th-)
<u>9a</u>	BT-Ph-TB	2990 w	1625 st	950 st	
<u>9b</u>	BT-Ph-TB	2990 w	1625 st	955 st	2830 w -OCH ₃
<u>9c</u>	BT-Th-TB	2990 w	1615 st	940 st	810 st -Th-

st = stark, m = mittel, w = wenig intensive Bande; (S) = Schulter

Tab. 14 Typische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der oligomeren Vinylene, synthetisiert aus den einfach quaternierten Methylverbindungen 2a und 5a (Gegenion jeweils $\text{I}^{\ominus}$)

Verbindung	Kurzbezeichnung	CH-Valenz CH=CH _{trans}	C=C-Valenz arom. konj.	CH-Wagging CH=CH _{trans}	Sonstige
<u>14a</u>	MeTBT [⊕] _m -Ph	2990 w	1610 st	965 m	
<u>14b</u>	MeTBT [⊕] _m -PK	2990 w	1605 st	965 m	2830 w -OCH ₃
<u>14c</u>	MeTBT [⊕] _m -Th	2990 (S)	1605 (S)	965 m	(860 m -Th)
<u>15a</u>	MeTBT [⊕] _m -Ph-T [⊕] _m BTMe	2990 m	1610 st	970 m	
<u>15b</u>	MeTBT [⊕] _m -PK-T [⊕] _m BTMe	2990 m	1610 st	970 m	2840 w -OCH ₃
<u>15c</u>	MeTBT [⊕] _m -Th-T [⊕] _m BTMe	2990 w	1630 m 1605 (S)	965 m	(810 m -Th-)
<u>16a</u>	BT [⊕] _m -Ph	3000 (S)	1610 st	955 m	
<u>16b</u>	BT [⊕] _m -PK	3000 w	1605 st	960 m	2830 w -OCH ₃
<u>16c</u>	BT [⊕] _m -Th	2990 w	1600 st	945 w	860 w -Th
<u>17a</u>	BT [⊕] _m -Ph-T [⊕] _m B	2990 (S)	1610 st	960 m	
<u>17b</u>	BT [⊕] _m -PK-T [⊕] _m B	3000 m	1600 st	975 m	2840 w -OCH ₃
<u>17c</u>	BT [⊕] _m -Th-T [⊕] _m B	2990 w	1630 m 1595 st	945 m	840 m -Th- 810 w

Tab. 15 Einige IR-Frequenzen (cm^{-1}) der oligomeren und polymeren Vinylene, ausgehend von den einfach quaternierten Methylverbindungen 2b und 5b (Gegenion jeweils ClO_4^-)

Verbindung bzw. Polymeres	Kurzbezeichnung	CH-Valenz $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$	C=C-Valenz arom. konj.	CH-Wagging $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$	Sonstige
<u>11a</u>	$\text{Ph-TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Ph}$	2990 w	1625- 1610 st	980 (S) 960 m	
<u>11b</u>	$\text{PK-TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{PK}$	2990 w	1620- 1585 st	980 w 960 m	2830 w $-\text{OCH}_3$
<u>11c</u>	$\text{Th-TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Th}$	2990 (S)	1610 st	975 w 945 m	(860 m -Th)
<u>18a</u>	$\dots\text{TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Ph}\dots$	2990 (S)	1605 m	980 (S) 960 m	1690 (S) -CHO 1660 (S)
<u>18b</u>	$\dots\text{TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Ph}\dots$	2990 w	1610- 1585 st	960 m	2930 w $\begin{cases} -\text{CH}_3 \\ -\text{OCH}_3 \end{cases}$ 2830 w $\begin{cases} -\text{CH}_3 \\ -\text{OCH}_3 \end{cases}$ 1665 (S) -CHO
<u>18c</u>	$\dots\text{TBT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Th}\dots$	undeutl.	1645 m ? 1580 st ?	975 w 940 w	820- 810 m -Th-
<u>12a</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Ph}$	3010 w	1610 st	960 m	
<u>12b</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{PK}$	2990 w	1600 st	960 m	2830 w $-\text{OCH}_3$
<u>12c</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Th}$	3010 w	1585 st ?	950 m	860 m -Th 840 m
<u>13a</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Ph-T}^{\oplus}_{\text{m}}\text{B}$	3010 w	1615 st	965 m	
<u>13b</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{PK-T}^{\oplus}_{\text{m}}\text{B}$	3010 w	1600 st	965 m	2830 w $-\text{OCH}_3$
<u>13c</u>	$\text{BT}^{\oplus}_{\text{m}}-\text{Th-T}^{\oplus}_{\text{m}}\text{B}$	3000 w	1595 st	950 m	840 m -Th- 820 m

Tab. 16 Ausgewählte IR-Banden (cm^{-1}) der oligomeren und polymeren Vinylene, gewonnen aus der zweifach quaternierten Methylverbindung 3b (Gegenion jeweils ClO_4^-)

Verbindung bzw. Polymere	Kurzbezeichnung	CH-Valenz CH=CH _{trans}	C=C-Valenz arom., konj.	CH-Wagging CH=CH _{trans}	Sonstige
<u>19a</u>	Ph-T ⁺ _m BT ⁺ _m -Ph	3000 w	1615 st	955 m	
<u>19b</u>	Ph-T ⁺ _m BT ⁺ _m -Ph	3000 w	1610 m	960 w	2840 w -OCH ₃
<u>19c</u>	Th-T ⁺ _m BT ⁺ _m -Th	3000 w	1610 st	955 m	(860 m -Th)
<u>20a</u>	...T ⁺ _m BT ⁺ _m -Ph-...	undeutl.	1610 m	960 w	2870 w -CH ₃ 1730 w -CHO 1645 m
<u>20b</u>	...T ⁺ _m BT ⁺ _m -Ph-...	3010 w	1610 st	960 m	2940 w { -CH ₃ 2840 w { -OCH ₃ 1665 st -CHO
<u>20c</u>	...T ⁺ _m BT ⁺ _m -Th-...	undeutl.	1610 st	955 m	1665 st -CHO 825 m -Th-

sind analytisch bedeutsam. Die trans-Vinylengruppierung kann bekanntlich anhand ihrer CH-Wagging- bzw. CH-Rockingschwingung bei 960 bzw. 1270 cm^{-1} gut erkannt werden. Aufgrund von Überlagerungen mit Schwingungen des heteroaromatischen Grundgerüsts wird nur der erstgenannte Frequenzbereich zur Charakterisierung verwertet.

Bei Betrachtung dieser Banden ist auffällig, daß die meisten der thiophenhaltigen Substanzen durchschnittlich um etwa 10 cm^{-1} niedriger absorbieren. Die bei den nicht quaternierten Verbindungen mit starker Intensität auftretenden CH-Waggingbanden werden durch die Quaternierung abgeschwächt und geringfügig zu höheren Werten verschoben. Dafür spricht auch das zumeist erkennbare Auffinden einer zweiten Bande oder auch Schultern in diesem Bereich bei den Substanzen der Typen 11 und 18.

Darüberhinaus ist die trans-Vinylengruppe durch ihre CH-Valenzschwingung gekennzeichnet. Bei den vorliegenden Substanzen trifft man diese Bande vor allem bei 3000 bis 2990 cm^{-1} an.

Bei den nicht quaternierten Verbindungen und Polymeren liegt die meist stark intensive Bande der aromatisch konjugierten C=C-Valenzschwingung der Vinylenbrücke um 1620 cm^{-1} . Die Quaternierung bewirkt bei den hier betrachteten Substanzklassen eine Verschiebung dieser Bande bis zu 1600 cm^{-1} und mehr, so daß in einigen Fällen eine Zuordnung durch Überlagerungen mit den Banden des Benzolringes nicht eindeutig erfolgen kann.

Von Interesse in Hinblick auf aldehydische Endgruppen der Polymeren ist die Betrachtung der Carbonylabsorption aromatischer Aldehyde um 1680 cm^{-1} ⁷⁹⁾, die ebenfalls in die Übersichten aufgenommen sind.

3.2.2 ^1H -NMR-Spektren der Modellverbindungen

In diesem Abschnitt sollen die kernresonanzmagnetischen Eigenschaften der löslichen oligomeren Vinylene beschrieben werden. Da einerseits die komplizierten Multipletts der Spektren im Bereich der aromatischen und olefinischen Protonen eine detaillierte Zuordnung der Signale nicht erlaubt und andererseits die oft nur geringe Löslichkeit der Verbindungen zu stark verrauschten Spektren führte, soll mehr Wert auf die Vor-

Tab. 17 Chemische Verschiebungen (ppm) der oligomeren Vinylene mit Phenyl- oder Phenyleneinheiten

Verbin- dung	Kurzbezeichnung	$\tau_{\text{C-CH}_3}$	$\tau_{\text{N-CH}_3}$	$\tau_{\text{CH=CH}}$ und $\tau_{\text{arom.H}}$	$\tau_{\text{arom.H}}$ TBT
<u>11a</u>	Ph-TBT [⊕] -Ph] <clo<sub>4[⊖]</clo<sub>		5, 55 (s) 3H	2, 60 bis 1, 68 (m)	1, 16 (s) 1H 0, 95 (s) 1H
<u>12a</u>	BT [⊕] -Ph] <clo<sub>4[⊖]</clo<sub>		5, 62 (s) 3H	2, 82 bis 1, 50 (m) 11H	
<u>13a</u>	BT [⊕] -Ph-T [⊕] B]<2ClO ₄ [⊖]		5, 59 (s) 6H	2, 4 bis 1, 4 (m) 16H	
<u>14a</u>	MeTBT [⊕] -Ph]I [⊖]	7, 08 (s) 3H	5, 54 (s) 3H	2, 5 bis 1, 6 (m) 7H	1, 15 (s) 1H 0, 94 (s) 1H
<u>15a</u>	MeTBT [⊕] -Ph-T [⊕] BTMe]2I [⊖]	7, 11 (s) 6H	5, 49 (s) 6H	1, 76 (d)	1, 14 (s) 0, 90 (s)
<u>16a</u>	BT [⊕] -Ph]I [⊖]		5, 60 (s) 3H	2, 50 bis 1, 48 (m) 11H	
<u>17a</u>	BT [⊕] -Ph-T [⊕] B]<2I [⊖]		5, 58 (s)	2, 9 bis 1, 4 (m)	
<u>19a</u>	Ph-T [⊕] BT [⊕] -Ph]<2ClO ₄ [⊖]		5, 48 (s) 6H	2, 42 bis 1, 53 (m) 14H	0, 94 (s) 1H 0, 63 (s) 1H

Tab. 18 Chemische Verschiebungen (ppm) der oligomeren Vinylene mit methoxysubstituierten Phenyl- oder Phenylenbausteinen

Ver- bin- dung	Kurzschreibweise	τ_{C-CH_3}	τ_{O-CH_3}	τ_{N-CH_3}	$\tau_{CH=CH}$ und $\tau_{arom.H}$	$\tau_{arom.H}$ TBT
<u>7b</u>	$Ph-TBT-Ph$		6,29(s) 6H 6,10(s) 6H		2,96(d) 4H; 2,59(d) 2H 2,26(d) 2H; 2,17(s) 2H	1,51(s) 1H 1,27(s) 1H
<u>7d</u>	$Ph-TBT-Ph$		6,25(s) 6H 6,12(s) 12H		2,85(s) 4H; 2,36(s) 4H	1,56(s) 1H 1,25(s) 1H
<u>9b</u>	$BT-Ph-TB$		5,96(s) 6H		2,54 bis 1,84 (m) 14H	
<u>11b</u>	$Ph-TBT-Ph-Ph[ClO_4]$		6,24(s) 3H 6,18(s) 3H 6,13(s) 3H 6,08(s) 3H	5,66(s) 3H	3,12 bis 1,96 (m) 10H	1,31(s) 1H 1,14(s) 1H
<u>12b</u>	$BT-Ph-Ph[ClO_4]$		6,17(s) 3H 6,07(s) 3H	5,65(s) 3H	2,84(d) 2H; 2,38 bis 1,54 (m) 7H	
<u>13b</u>	$BT-Ph-T-B[2ClO_4]$		5,89(s) 6H	5,58(s) 6H	2,27 bis 1,42 (m) 14H	
<u>14b</u>	$MeTBT-Ph-I$	7,09(s) 3H	6,17(s) 3H 6,07(s) 3H	5,59(s) 3H	undeutl. Multiplett von 2,9 bis 0,9	
<u>15b</u>	$MeTBT-Ph-T-BTMe[2I]$	7,18(s) 6H	5,91(s) 6H	5,57(s) 6H	undeutl. Multiplett von 2,9 bis 1,0	
<u>16b</u>	$BT-Ph-I$		6,13(s) 3H 6,04(s) 3H	5,62(s) 3H	2,81(d) 2H; 2,4 bis 1,5 (m) 7H	
<u>17b</u>	$BT-Ph-T-B[2I]$		5,92(s) 6H	5,60(s) 6H	2,3 bis 1,5 (m)	
<u>19b</u>	$Ph-T-BT-Ph[2ClO_4]$		6,15(s) 6H 6,03(s) 6H	5,52(s) 6H	2,79(d) 4H; 2,3 bis 1,5 (m) 6H	0,95(s) 1H 0,72(s) 1H

Tab. 19 Chemische Verschiebungen (ppm) der oligomeren Vinylene mit Thienyl- oder Thienylensystemen

Verbin- dung	Kurzbezeichnung	$\tau_{\text{C-CH}_3}$	$\tau_{\text{N-CH}_3}$	$\tau_{\text{CH=CH}}$ und $\tau_{\text{arom.H}}$	$\tau_{\text{arom.H}}$ TBT
<u>9c</u>	BT-Th-TB			2,72 bis 1,82 (m)	
<u>11c</u>	Th-TBT [⊕] _m -Th[ClO ₄] [⊖]		5,62 (s) 3H	2,9 bis 1,4 (m)	1,29 (s) 1H 1,03 (s) 1H
<u>12c</u>	BT [⊕] _m -Th[ClO ₄] [⊖]		5,69 (s) 3H	2,78 bis 1,48 (m) 9H	
<u>14c</u>	MeTBT [⊕] _m -Th[I] [⊖]	7,05 (s) 3H	5,57 (s) 3H	2,67 bis 1,39 (m) 6H	1,14 (s) 1H 0,93 (s) 1H
<u>16c</u>	BT [⊕] _m -Th[I] [⊖]		5,68 (s) 3H	2,77 bis 1,49 (m) 9H	
<u>17c</u>	BT [⊕] _m -Th-T [⊕] _m B[2I] [⊖]		5,62 (s) 6H	2,22 bis 1,42 (m) 14H	
<u>19c</u>	Th-T [⊕] _m BT [⊕] _m -Th[2ClO ₄] [⊖]		5,57 (s) 6H	2,8 bis 1,2 (m) 10H	1,03 (s) 1H 0,73 (s) 1H

stellung als auf die Diskussion der erhaltenen Daten gelegt werden.

Generell wurde eine charakteristische Tieffeldverschiebung des Signals der Vinylenbrücke aufgrund der Konjugation mit aromatischen Systemen erwartet, welches bei isolierten Vinylengruppen bei $\tau = 5$ bis 3 ppm zu finden ist⁸⁰⁾. Infolge der unsymmetrischen Substitution der Vinylengruppierung bilden ihre Protonen ein AB-Spinsystem, woraus sich zwei Dubletts ergeben, deren jeweiligen Spin-Spin-Kopplungskonstanten Auskunft über cis- oder trans-Konfiguration der beiden Protonen gibt.

Diese beiden Dubletts und die daraus zu berechnende Kopplungskonstante der Vinylenprotonen konnte in keinem Fall eindeutig bestimmt werden. Bei einigen Verbindungen wurden vielmehr sogar unerwartete Signalanordnungen in dieser Region der Spektren beobachtet. So erkennt man bei 7d zwei als Singulett identifizierte Signale bei $\tau = 2,85$ und $2,36$ ppm, deren Intensität jeweils 4H beträgt. Der entsprechend methoxysubstituierte Aldehyd (6d) weist bei $\tau = 2,76$ ppm ein Singulett für alle aromatischen Protonen auf, was übertragen auf die Verbindung 7d bedeutet, daß für die olefinischen Protonen ein nicht erwartetes Singulett erscheint.

Die Spektren der Verbindungen 7b, 12b, 16b und 19b lassen ähnliche, nicht ausreichend zu erklärende Signale erkennen.

Noch weniger zu interpretieren ist das Dublett als einzigstes Signal in diesem Bereich bei der Verbindung 15a.

Dagegen bereitete die Zuordnung der beiden aromatischen Protonen des Thiazolobenzthiazolsystems keine Schwierigkeiten.

Eine Zusammenstellung der gefundenen NMR-Daten, wobei zur Aufnahme der Spektren immer DMSO- d_6 als Lösungsmittel verwendet wurde, geben die Tabellen 17, 18 und 19.

3.2.3 MS-Spektren

Nach der vorausgegangenen Diskussion des massenspektrometrischen Abbaus des quaternierten Benzthiazol- bzw. Thiazolobenzthiazolsystems (vor allem am Beispiel der Methylverbindungen 2b, 3b und 5b; s. dazu Kap. 3.1.1), sollen nun im folgenden Abschnitt typische Fragmentierungsmerkmale der verschiedenen Vinylene zusammengefaßt werden.

Hierbei kann die Massenspektrometrie zur Charakterisierung und Unterscheidung von Systemen herangezogen werden, wenn in den Spektren die Ausbildung typischer Fragmentionen diagnostizierbar ist. So können sämtliche Vinylene anhand charakteristischer Bruchstücke zugeordnet werden. Dabei muß natürlich berücksichtigt werden, daß nur die nicht quaternierten Vertreter einen Molpeak aufweisen, wohingegen bei den einfach ionischen Substanzen zur Strukturbestätigung wie erwartet nur die $(M-X)^+$ -, $(M-HX)^+$ - bzw. $(M-X-CH_3)^+$ - oder $(M-HX-CH_3)^+$ -Signale hinzugezogen werden konnten. In Tabelle 20 sind diese Daten für die nicht und einfach ionischen Vinylene zusammengestellt.

Die Molpeaks oder $(M-1)^+$ -Peaks zeigen bei allen nicht quaternierten Verbindungen hohe Intensitätswerte, was für die Stabilität des gesamten Moleküls spricht. Dieser Befund kann bei der Betrachtung der ionischen Vinylene unterstützt werden, da erst die Methylfragmentierung am quaternierten Stickstoffatom im Anschluß an die X- bzw. HX-Eliminierung zu vergleichbar intensiven Peaks führt.

Bei den als zweiwertige Salze vorliegenden Vinylenen sind verschiedene Fragmentierungskombinationen von X, HX und CH_3 denkbar. Eine Übersicht gibt Tabelle 21.

Auch hier bekräftigen die erhaltenen Ergebnisse obige Aussage, da in dieser Serie von Verbindungen erst nach Abspaltung von zwei N-ständigen Methylgruppen Peaks mit relativ hoher Häufigkeit erreicht werden.

Die Spektren der Verbindungen 13b und 19b lassen daneben auch $(M-2X-CH_3)^+$ -Peaks erkennen. Da in keinem weiteren Fall entsprechende Peaks gefunden wurden, kann angenommen werden, daß die Methylgruppe aus einem Methoxysubstituenten stammt.

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß bei den Verbindungen mit Methoxygruppen die Fragmentierung dieser Gruppierung stark im Vordergrund steht. Das hat zur Folge, daß die relative Häufigkeit der Folgefragmente, gebildet durch CH_2O - oder OCH_3 -Abspaltung aus den genannten Primärionen, im allgemeinen höher liegt als die der Ausgangsionen. Aufgrund der Vielfalt dieser Fragmentierungen soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen, sondern auf den Exp. Teil

Tab. 20 Primärpeaks der nicht und einfach ionischen Vinylene

Ver- bin- dung	Kurzbezeichnung	M ⁺ bzw. (M-X) ⁺	(M-1) ⁺ bzw. (M-HX) ⁺	(M-X) ⁺ -CH ₃	(M-HX) ⁺ -CH ₃
<u>7a</u>	Ph-TBT-Ph	396 (100)	395 (3)		
<u>7b</u>	Ph-TBT-Ph	516 (88)	-		
<u>7c</u>	Th-TBT-Th	408 (54)	407 (100)		
<u>7d</u>	Ph-TBT-Ph	576 (100)	575 (50)		
<u>7e</u>	Pip-TBT-Pip	484 (9)	483 (21)		
<u>11a</u>	Ph-TBT [⊕] _m -Ph]ClO ₄ [⊖]	-	-	396 (30)	395 (40)
<u>11b</u>	Ph-TBT [⊕] _m -Ph]ClO ₄ [⊖]	-	-	514 (1)	513 (1)
<u>11c</u>	Th-TBT [⊕] _m -Th]ClO ₄ [⊖]	-	-	408 (56)	407 (100)
<u>9a</u>	BT-Ph-TB	396 (88)	395 (100)		
<u>9b</u>	BT-Ph-TB	456 (10)	-		
<u>9c</u>	BT-Th-TB	402 (50)	401 (44)		
<u>12a</u>	BT [⊕] _m -Ph]ClO ₄ [⊖]	252 (4)	-	237 (15)	236 (43)
<u>12b</u>	BT [⊕] _m -Ph]ClO ₄ [⊖]	312 (11)	311 (9)	297 (23)	296 (6)
<u>12c</u>	BT [⊕] _m -Th]ClO ₄ [⊖]	258 (4)	257 (3)	243 (35)	242 (100)
<u>16a</u>	BT [⊕] _m -Ph]I [⊖]	252 (2)	-	237 (42)	236 (100)
<u>16b</u>	BT [⊕] _m -Ph]I [⊖]	312 (1)	-	297 (22)	-
<u>16c</u>	BT [⊕] _m -Th]I [⊖]	258 (3)	257 (1)	243 (29)	242 (100)
<u>14a</u>	MeTBT [⊕] _m -Ph]I [⊖]	323 (4)	-	308 (29)	307 (55)
<u>14b</u>	MeTBT [⊕] _m -Ph]I [⊖]	-	-	368 (17)	-
<u>14c</u>	MeTBT [⊕] _m -Th]I [⊖]	-	-	314 (47)	313 (100)

In Klammern: Intensität in % B

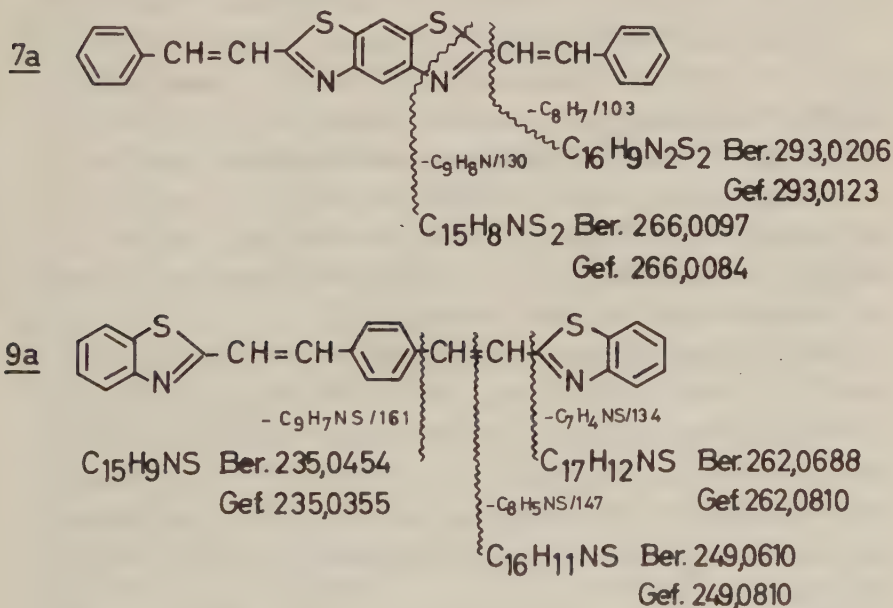
Tab. 21 Primärpeaks der zweifach ionischen Vinylene

Verbin- dung	Kurzbezeichnung	-2 X (M-HX-X) ⁺ -2 HX	-2 X (M-HX-X-2 CH ₃) ⁺ -2 HX
<u>19a</u>	Ph-T _m [⊕] BT _m [⊕] -Ph]2 ClO ₄ [⊖]	426 (11) 425 (5)	396 (30) 395 (58)
<u>19b</u>	Ph-T _m [⊕] BT _m [⊕] -Ph]2 ClO ₄ [⊖]	546 (5) 545 (4) 544 (7)	516 (11) 515 (16) 514 (32)
<u>19c</u>	Th-T _m [⊕] BT _m [⊕] -Th]2 ClO ₄ [⊖]	438 (13) - 436 (2)	408 (70) 407 (100) 406 (5)
<u>13a</u>	BT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] B]2 ClO ₄ [⊖]	426 (14) 425 (29) 424 (19)	396 (34) 395 (82) 394 (100)
<u>13b</u>	BT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] B]2 ClO ₄ [⊖]	- - -	456 (3) 455 (5) -
<u>13c</u>	BT _m [⊕] -Th-T _m [⊕] B]2 ClO ₄ [⊖]	432 (3) 431 (2) 430 (2)	402 (30) 401 (5) 400 (10)
<u>17a</u>	BT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] B]2 I [⊖]	426 (18) - -	396 (100) 395 (91) -
<u>17b</u>	BT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] B]2 I [⊖]	- - -	456 (11) - -
<u>17c</u>	BT _m [⊕] -Th-T _m [⊕] B]2 I [⊖]	432 (1) - -	402 (11) 401 (8) -
<u>15a</u>	MeTBT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] BTMe]2 I [⊖]	- - -	538 (100) 537 (100) 536 (2)
<u>15b</u>	MeTBT _m [⊕] -Ph-T _m [⊕] BTMe]2 I [⊖]	- - -	598 (2) - -
<u>15c</u>	MeTBT _m [⊕] -Th-T _m [⊕] BTMe]2 I [⊖]	- - -	544 (99) - 542 (1)

verwiesen werden.

Um den weiteren Abbau zu charakterisieren, wobei in erster Linie die Folgezerfälle an der bzw. der Vinylengruppe gemeint sind, wurden von den nicht quaternierten Verbindungen hochaufgelöste MS-Spektren angefertigt. Die Elementkombinationen der Abbauprodukte sind in Abb. 5 anhand der beiden Phenylgruppen enthaltenden Verbindungen 7a und 9a exemplarisch dargestellt. Die gefundenen Massenzahlen stimmen dabei mit einer Genauigkeit von mindestens 6 ppm mit den berechneten Werten überein, so daß diese Fragmentierungen als gesichert angesehen werden können.

Abb. 5 Fragmentierungsschemata der Verbindungen 7a und 9a



Danach ist bei der Verbindungsreihe 9 einheitlich ein sukzessiver Abbau festzustellen, wobei aufgrund einer zu erwartenden Resonanzstabilisierung als Neutralteil ein Benzthiazolyl- ($\Delta u = 134$) als auch ein Benzthiazolylvinylrest ($\Delta u = 160$) fragmentiert wird. Daneben, allerdings im un-

tergeordneten Maße, wird die Vinylenbrücke auch an der Doppelbindung gespalten. Dabei beobachtet man keine Folge M-2·134 und entsprechenden Fragmentierungsschritte, wodurch belegt wird, daß das intakte Molekül nur einseitig angegriffen wird. Der ionische Rest kann sich durch Ausbildung Tropylium analoger Strukturen stabilisieren und zeigt für diese Spezies typische Eliminierungen von CH- bzw. C_2H_2 -Einheiten.

Letzteres wird in der Substanzklasse 7 nicht beobachtet, wohingegen dort eine Spaltung eines Thiazoringes im Thiazolobenzthiazolsystem auftritt, was zur Abspaltung von Phenyl- oder Thienylvinylnitril führt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die quaternierten Analoga auf Übereinstimmungen oder auch Abweichungen im Abbau hin studiert.

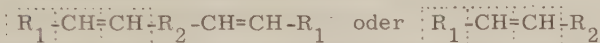
Dazu wurden die Vinylene in zwei Gruppen eingeteilt. In Tabelle 22 sind alle Verbindungen zusammengestellt, bei denen ein Benzthiazolyl- bzw. ein Methylthiazolobenzthiazolylrest an oder gemeinsam mit der Vinylengruppe abgespalten werden kann. Bei der zweiten Gruppe der Verbindungen wurden Phenyl- oder Thienyl- bzw. Styryl- oder Thienylvinylfragmentierungen erwartet. Die Übersicht dazu gibt Tabelle 23. Einige der Vinylene (Reihen 12, 14 und 16) können aufgrund ihrer Struktur in beiden Gruppen aufgeführt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei den quaternierten Systemen stehen im Einklang mit dem an dem Grundsystem nachgewiesenen Fragmentierungsverhalten. Selbst bei den methoxysubstituierten Vertretern, deren große Anzahl von Peaks durch die vielfältigen Fragmentierungsmöglichkeiten der Methoxygruppen nur schwer zuzuordnen sind, findet man außer bei 7d die entsprechenden Abspaltungen von Methoxystyrylresten (s. Exp. Teil).

Das Fehlen der Phenyl- bzw. Thienylvinylnitrilabspaltung bei den quaternierten Substanzen kann damit erklärt werden, daß neben der Fragmentierung der N-ständigen Methylgruppe zumeist auch eine Eliminierung von NCH_3 zu beobachten ist, wodurch bereits das Ringsystem zerstört wird.

Eine Spaltung der Doppelbindung der Vinylenbrücke kann bei etwa zwei

Tab. 22 Fragmentionen der Vinylene mit Benzthiazolylvinyl- oder Methylthiazolobenzthiazolylvinyleinheiten



Ver- bin- dung	R ₁ -	R ₂	Ausgangsfragmention F ⁺	F ⁺ (-)		
				R ₁	CH-R ₁	C ₂ H ₂ -R ₁
<u>9a</u>	BT -	-Ph-	M ⁺	262 (28)	249 (1)	236 (11)
<u>9b</u>	BT -	-Ph-	(M-OCH ₃ -CH ₃) ⁺ (M-2 CH ₂ O) ⁺	276 (37)	-	-
<u>9c</u>	BT -	-Th-	M ⁺	268 (36)	255 (4)	242 (15)
<u>13a</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 ClO ₄ -CH ₃) ⁺	262 (23)	249 (15)	236 (21)
<u>13b</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 ClO ₄ -2 CH ₃ -OCH ₃) ⁺	276 (13)	263 (2)	240 (1)
<u>13c</u>	BT _m ⁺ -	-Th-	(M-2 ClO ₄ -CH ₃) ⁺	268 (21)	255 (4)	242 (21)
<u>17a</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 I-CH ₃) ⁺	262 (20)	249 (18)	236 (33)
<u>17b</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 I-2CH ₃ -OCH ₃) ⁺ (M-2 HI-2CH ₃ -OCH ₃) ⁺	291 (2)	278 (5)	265 (1)
<u>17c</u>	BT _m ⁺ -	-Th-	(M-2 I-CH ₃) ⁺	268 (17)	255 (4)	242 (29)
<u>12a</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-ClO ₄) ⁺	103 (4)	-	77 (19)
<u>12b</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-ClO ₄) ⁺	163 (5)	150 (22)	137 (16)
<u>12c</u>	BT _m ⁺ -	-Th-	(M-ClO ₄) ⁺	109 (18)	96 (8)	83 (5)
<u>16a</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-I) ⁺	103 (3)	-	77 (10)
<u>16b</u>	BT _m ⁺ -	-Ph-	(M-I-CH ₂ O) ⁺	-	119 (1)	106 (3)
<u>16c</u>	BT _m ⁺ -	-Th-	(M-I) ⁺	109 (5)	96 (3)	83 (9)
<u>14a</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Ph-	(M-I) ⁺	103 (1)	90 (2)	77 (30)
<u>14b</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Ph-	(M-I) ⁺	163 (1)	-	-
<u>14c</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Th-	(M-I) ⁺	109 (3)	96 (1)	83 (1)
<u>15a</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 I-CH ₃) ⁺	333 (20)	320 (3)	307 (11)
<u>15b</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Ph-	(M-2 I-CH ₃ -OCH ₃) ⁺	362 (2)	349 (2)	336 (1)
<u>15c</u>	MeTBT _m ⁺ -	-Th-	(M-2 I-CH ₃) ⁺	339 (11)	326 (12)	313 (4)

Tab. 23 Fragmentationen der Vinylene mit Styryl- oder Thienylvinylgruppen

$R_1-CH=CH-R_2-CH=CH-R_1$ oder $R_1-CH=CH-R_2$

Verbin- dung	R_1	R_2	Ausgangsfragmentation F^+	R_1	$CH-R_1$	$F^+ (-)$ $C_2H_2-R_1$	$NC-CH=CH-R_1$
<u>7a</u>	Ph	-TBT-	M^+ $(M-1)^+$	-	-	293 (17)	-
<u>7c</u>	Th	-TBT-	M^+	-	-	-	266 (17)
<u>11a</u>	Ph	-TBT $^{\oplus}_m$ -	$(M-ClO_4-CH_3)^+$	-	-	299 (3)	272 (5)
<u>11c</u>	Th	-TBT $^{\oplus}_m$ -	$(M-ClO_4-CH_3)^+$	-	-	293 (31)	-
<u>19a</u>	Ph	-T $^{\oplus}_m$ BT $^{\oplus}_m$ -	$(M-2ClO_4)^+$	-	-	299 (16)	-
			$(M-2ClO_4)^+$	-	-	323 (22)	-
<u>19c</u>	Th	-T $^{\oplus}_m$ BT $^{\oplus}_m$ -	$(M-2ClO_4-2CH_3)^+$	319 (4)	306 (5)	293 (16)	-
			$(M-2ClO_4)^+$	-	-	329 (27)	-
<u>12a</u>	Ph	BT $^{\oplus}_m$ -	$(M-2ClO_4-2CH_3)^+$	-	312 (6)	299 (18)	-
<u>12c</u>	Th	BT $^{\oplus}_m$ -	$(M+1-ClO_4-CH_3)^+$	-	-	135 (17)	-
<u>14a</u>	Ph	MeTBT $^{\oplus}_m$ -	$(M-ClO_4)^+$	160 (1)	-	-	-
			$(M-I)^+$	-	233 (7)	220(100)	-
<u>14c</u>	Th	MeTBT $^{\oplus}_m$	$(M-HI)^+$	-	-	219 (15)	-
			$(M-I-CH_3)^+$	-	218 (3)	-	-
			$(M-HI-CH_3)^+$	-	217 (17)	-	-

Dritteln aller Verbindungen gezeigt werden. Da die relative Häufigkeit dieser Bruchstücke in vielen Fällen nur gering ist, ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß bei den übrigen Vinylenen die analogen Peaks infolge zu geringer Intensität nicht erkannt werden konnten.

Die Untersuchung des massenspektrometrischen Verhaltens der polymeren Systeme wurde exemplarisch an den nicht quaternierten Substanzen 10a-c durchgeführt. Dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß aufgrund der hohen Thermostabilität der Systeme (Zersetzungspunkt $> 330^{\circ}\text{C}$) und der Energieübertragung unter Elektronenstoßionisationsbedingungen (70 eV; 1 eV = ca. 23,6 Kcal/Mol) eine Pyrolyse vor der Verdampfung und Ionisierung zu erwarten ist. Tatsächlich können in den Elektronenionisationsspektren der Polymeren des Typs 10 Fragmentionen detektiert werden, die einem Ausschnitt von drei Bausteinen des höhermolekularen Systems entsprechen. Daneben können die üblichen Zerfälle der Grundsysteme zugeordnet werden.

3.2.4 Elektronenspektren

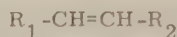
Die Elektronenspektren eignen sich vor allem als Interpretationshilfen in Bezug auf Strukturprobleme sowie für die qualitative Beschreibung der Konjugationslänge des koplanaren π -Elektronensystems der oligomeren und polymeren Vinylene.

Da die Polymeren wegen ihrer Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie konz. H_2SO_4 nur an KBr-Preßlingen vermessen werden konnten, wurden von den löslichen Vinylenen ebenfalls prinzipiell KBr-Spektren angefertigt, damit die Vergleichbarkeit gewährleistet ist.

Die Hauptabsorptionsbanden aller synthetisierten Vinylene, eingeteilt in drei Strukturtypen, sind in den Tabellen 24 bis 26 aufgezeichnet. Die vollständigen Daten sind dem Exp. Teil zu entnehmen.

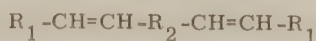
Im allgemeinen kann die Erwartung bestätigt werden, daß eine Erweiterung des π -Elektronensystems, wie zum einen die Vergrößerung des heteroaromatischen Grundgerüsts oder zum anderen die Verlängerung der Konjugation über eine weitere Vinylen-Aromat-Baueinheit, eine bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande zur Folge hat. Dem-

Tab. 24 Hauptabsorptionsmaxima der oligomeren Vinylene des Typs



Verbin- dung	R ₁ -	-R ₂	Anion	λ ^{DMF} _{max} /nm	logε	λ ^{KBr} _{max} /nm
<u>12a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph	ClO ₄ [⊖]	374	4,40	379
<u>16a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph	I [⊖]	374	4,38	383
<u>14a</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph	I [⊖]	379	4,26	398
<u>12b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph	ClO ₄ [⊖]	354 437	4,19 4,18	355 433
<u>16b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph	I [⊖]	358 438	4,25 4,23	359 422
<u>14b</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph	I [⊖]	370 447	4,20 4,13	382 467
<u>12c</u>	BT [⊕] _m -	-Th	ClO ₄ [⊖]	409	4,43	415
<u>16c</u>	BT [⊕] _m -	-Th	I [⊖]	409	4,41	420
<u>14c</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Th	I [⊖]	420	4,36	422

Tab. 25 Hauptabsorptionsmaxima der oligomeren Vinylene des Typs



Verbin- dung	R ₁ -	-R ₂ -	Anion	λ ^{DMF} _{max} /nm	logε	λ ^{KBr} _{max} /nm
<u>7a</u>	Ph -	-TBT -		333 360 378	4,63 4,60 4,59	365 385 410
<u>11a</u>	Ph -	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	404	4,37	391 604 S
<u>19a</u>	Ph -	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	352 520	4,41 4,05	428
<u>7b</u>	-Ph -	-TBT -		323 399	4,50 4,62	400
<u>7d</u>	-Ph -	-TBT -		345 374 S 391 409	4,65 4,73 4,83 4,71	335 370 385
<u>7e</u>	Pip -	-TBT -		313 393	4,32 4,65	420

Tab. 25 Fortsetzung

Verbindung	R ₁ -	-R ₂ -	Anion	$\lambda_{\text{max}}^{\text{DMF}}/\text{nm}$	log ϵ	$\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{nm}$
<u>11b</u>	-Ph-	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	312 449	4,44 4,40	378 476
<u>19b</u>	-Ph-	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	338 510	4,32 4,14	382 518
<u>7c</u>	Th-	-TBT-		341 381 S 397 417 S	4,58 4,64 4,73 4,58	378 400 430
<u>11c</u>	Th-	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	357 458	4,43 4,38	455
<u>19c</u>	Th-	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	309 385 491 521 S	4,16 4,41 4,26 4,21	493
<u>9a</u>	BT-	-Ph-		375 S 392 413 S	4,64 4,68 4,45	359
<u>13a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	ClO ₄ [⊖]	386	-	328 452 490 S
<u>17a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	388 438 S 466 S	4,48 4,31 4,17	448
<u>15a</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	393 582	4,42 3,87	457
<u>9b</u>	BT-	-Ph-		355 432	4,45 4,71	412
<u>13b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	ClO ₄ [⊖]	386 489	4,28 4,40	367 414 510
<u>17b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	378 540	4,12 3,61	494
<u>15b</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	385 508	4,44 4,57	523

Tab. 25 Fortsetzung

Verbin- dung	R ₁ -	-R ₂ -	Anion	$\lambda_{\max}^{\text{DMF}}/\text{nm}$	log ϵ	$\lambda_{\max}^{\text{KBr}}/\text{nm}$
<u>9c</u>	BT -	-Th -		316	4,31	427
				333 S	4,28	
				417 S	4,62	
				436	4,68	
				461	4,52	
<u>13c</u>	BT _m [⊕] -	-Th -	ClO ₄ [⊖]	426	4,40	500
<u>17c</u>	BT _m [⊕] -	-Th -	I [⊖]	305 S	4,17	505
				367	4,00	
<u>15c</u>	MeTBT _m [⊕] -	-Th -	I [⊖]	440	4,38	522
				549	4,08	

S = Schulter

entsprechend findet man die höchsten $\lambda_{\max}$ -Werte bei den Polymeren (s. Tab. 26).

Die vergleichende Betrachtung der Absorptionsmaxima der Vinylene, die Benzoleinheiten aufweisen mit Verbindungen, die Methoxysubstituenten oder Thiophenstrukturen enthalten, erfüllt eine weitere Erwartung, da mit Ausnahme der Verbindungsreihe 19 eine deutliche Rotverschiebung durch die elektronendonatierenden Gruppierungen zu beobachten ist.

Der Einfluß der Quaternierung wirkt sich nicht bei allen Verbindungen einheitlich aus. Eine signifikante Verschiebung der $\lambda_{\max}$ -Werte zu höheren Wellenlängen ist beim Übergang vom nicht zum einfach und weiter zum zweifach quaternierten Thiazolobenzthiazolsystem erkennbar (die Verbindungsserien 7, 11 und 19 sowie die Polymerenreihen 10, 18 und 20). Hinzuzufügen sei noch, daß der nicht so stark ausgeprägte bathochrome Effekt bei doppelter Quaternierung der Polymeren wahrscheinlich auf einen geringeren Polykondensationsgrad zurückzuführen ist, da die oligomeren Analoga eine Rotverschiebung aufweisen.

Auf der anderen Seite ist mit zunehmendem ionischen Charakter eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeiten festzustellen, was mit den niedrigeren molaren Extinktionskoeffizienten belegt werden kann.

Tab. 26 Hauptabsorptionsbanden der polymeren Vinylene



Polymeres	$-R_1-$	$-R_2-$	Anion	$\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{nm}$
<u>10a</u>	-TBT-	-Ph-		425
<u>18a</u>	$-TBT_m^{\oplus}-$	-Ph-	$ClO_4^{\ominus}$	468
<u>20a</u>	$-T_m^{\oplus}BT_m^{\oplus}-$	-Ph-	$ClO_4^{\ominus}$	445
<u>10b</u>	-TBT-	-Ph-		450
<u>18b</u>	$-TBT_m^{\oplus}-$	-Ph-	$ClO_4^{\ominus}$	411 532
<u>20b</u>	$-T_m^{\oplus}BT_m^{\oplus}-$	-Ph-	$ClO_4^{\ominus}$	525
<u>10c</u>	-TBT-	-Th-		450
<u>18c</u>	$-TBT_m^{\oplus}-$	-Th-	$ClO_4^{\ominus}$	~ 470
<u>20c</u>	$-T_m^{\oplus}BT_m^{\oplus}-$	-Th-	$ClO_4^{\ominus}$	470

Anders sieht es bei den Oligomeren aus, die Benzthiazolbausteine besitzen, bei denen nur eine einfache Quaternierung möglich ist. Bei Gegenüberstellung der Hauptabsorptionsbanden der Verbindungstypen 9 und 13 bzw. 17 läßt sich kein einheitlicher Gang festhalten.

Bemerkenswert in Hinblick auf die geplanten Anionenvariationen ist die Tatsache, daß der Einfluß der Anionen bei diesen Substanzen nicht uneingeschränkt zu vernachlässigen ist. Bei einigen der hier beschriebenen Perchloraten und Iodiden ist praktisch kein Unterschied zu sehen (Reihen 12 und 16), während bei den vergleichbaren Verbindungen der Typen 13 und 17 doch erhebliche Abweichungen zu verzeichnen sind.

3.3 Darstellung der oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe mit Thiazolo[4, 5-f]benzthiazol- oder Benzthiazoleinheiten

Die in der Technik vorwiegend als spektrale Sensibilisatoren verwendeten Cyanin- oder Polymethinfarbstoffe sind seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. Im folgenden soll nun eine Möglichkeit zur Darstellung von polymeren Cyaninfarbstoffen vorgestellt werden, von denen einige in der meso-Stellung der Trimethinkette substituiert sind und ein Polycyanin eine Pentamethinkette enthält.

Zum Studium der Synthesebedingungen sowie zur Charakterisierung der polymeren Farbstoffe wurden einige symmetrische Tri- bzw. Pentamethincyanine als Modellverbindungen hergestellt, die, wie die Polymeren, als Anion das Perchlorat aufweisen. Vergleichbare Verbindungen, die sich von den hier dargestellten nur im Anion oder in der N-Alkylgruppe unterscheiden, sind teilweise bereits in der Literatur beschrieben, so z.B. Trimethincyanine mit Benzthiazolstrukturen⁸¹⁻⁸⁹⁾ oder mit Thiazolobenzthiazolssystemen^{76, 90)} sowie Pentamethincyanine mit Benzthiazoleinheiten^{91, 92)}.

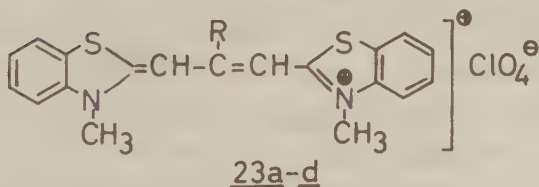
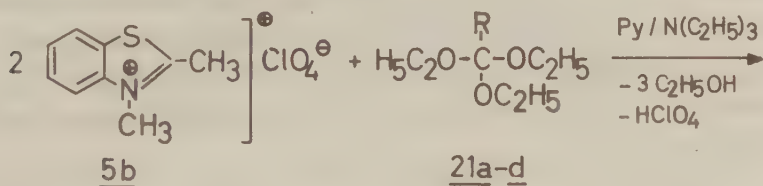
3.3.1 Synthese der Modellverbindungen

Die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von symmetrischen Trimethincyaninen ist das Orthoester-Verfahren^{93, 94)}. Dabei wird entweder das Methylderivat einer N-heterocyclischen Base in Gegenwart eines Alkylierungsmittels oder direkt das entsprechende Quartärsalz mit Orthocarbonsäureester umgesetzt. Als Lösungsmittel wird dabei gewöhnlich trockenes Pyridin verwendet, das den Vorteil hat, das entstehende Molekül Säure zu binden. Ein Zusatz von Triethylamin erwies sich besonders bei Reaktionen mit höheren Orthocarbonsäureestern als günstig⁹⁵⁾.

In Analogie zu dem von F. M. Hamer beschriebenen Syntheseweg zum 3-Ethyl-2-[2-methyl-3-(3-ethyl-2, 3-dihydrobenzoxazoldiyl)propenyl]-benzoxazolium-iodid⁹⁶⁾ wurde 5a mit Orthoameisensäuretriethylester (21a) umgesetzt. Hierzu wurde 5a in einem Lösungsmittelgemisch von absol. Pyridin und absol. Triethylamin im Verhältnis 10: 1 in der Hitze unter Stickstoffatmosphäre suspendiert und mit der äquimolaren Menge

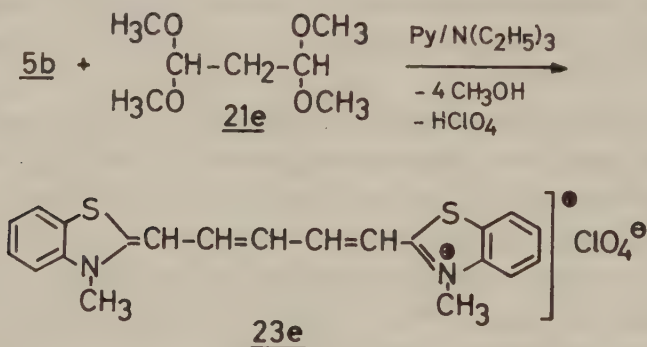
21a versetzt. Nun wurde langsam die Temperatur bis zum Sieden gesteigert und etwa 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde der Farbstoff mit Diethylläther ausgefällt, abfiltriert und in Wasser aufgenommen, um das gebildete Pyridiniumsalz zu lösen. Nach erneutem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum konnte das braunviolette Rohprodukt von 3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthiazolium-iodid (22)^{82, 86} in 56 proz. Ausbeute isoliert werden. Zur Reinigung wurde der Rohfarbstoff aus Methanol umkristallisiert.

Das entsprechende Perchlorat (23a)⁸² entstand bei der Umsetzung von 5b und 21a. Beim Einsatz von Orthoessigsäuretriethylester (21b), Orthopropionsäuretriethylester (21c) oder Orthobenzoessäuretriethylester (21d) statt 21a wurden mit 5b Cyaninfarbstoffe erhalten, die in der meso-Stellung der Trimethinkette mit einer Methyl- (23b), einer Ethyl- (23c) oder einer Phenylgruppe (23d) substituiert sind. Durch Verlängerung der Kondensationszeit auf 1 Stunde konnte in diesen Fällen eine Ausbeuteverbesserung erzielt werden.

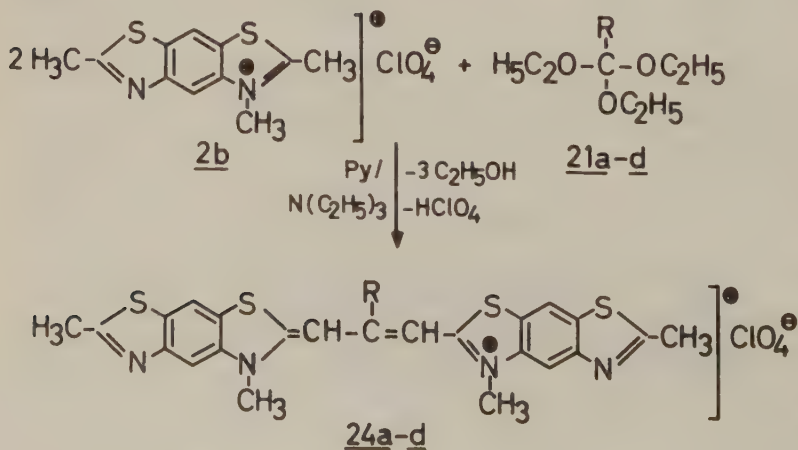


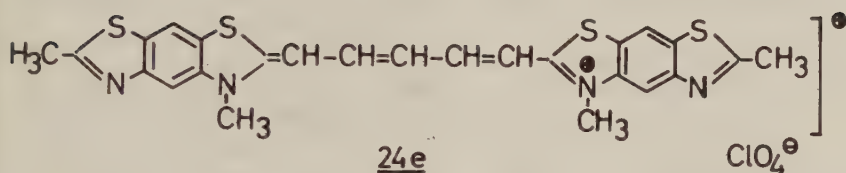
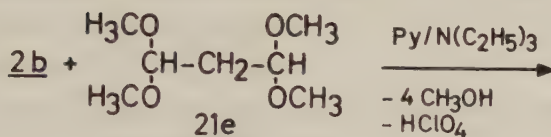
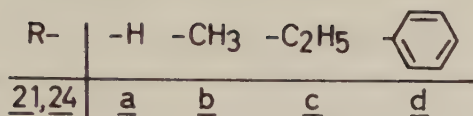
R-	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
<u>21, 23</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>

Aus 5b und 1,1,3,3-Tetramethoxypropan (21e) im Molverhältnis 1 : 2 konnte unter gleichen Bedingungen das entsprechende unsubstituierte, symmetrische Pentamethincyanin 23e synthetisiert werden. Aufgrund der geringeren Reaktivität von 21e im Vergleich zu den Orthoestern mußte die Reaktionszeit auf 2 Stunden erhöht werden, um entsprechende Ausbeuten zu gewinnen.



Auf vergleichbare Weise wurde eine analoge Reihe von symmetrischen Trimethin-, meso-substituierten Trimethin- bzw. Pentamethincyaninfarbstoffen mit Thiazolo[4,5-f]benzthiazolsystemen ausgehend von 2b mit 21a-e hergestellt. Zumeist führte ein Molverhältnis von 2b : 21 = 3 : 2 bei einer Kondensationszeit von 1 bis 3 Stunden zum erwarteten Cyaninfarbstoff.





In den meisten Fällen wurden bei den Farbstoffen der Typen 23 und 24 nach der Ätherfällung Produkte von schmieriger Konsistenz erhalten, wodurch lediglich ein Abdekantieren der Reaktionslösung möglich war. Selbst nach dem Entfernen des Pyridiniumhydroperchlorats bei der Behandlung mit Wasser konnten wohl die Rohprodukte abgesaugt werden, doch wiesen sie oftmals noch einen gummiartigen Charakter auf. Daher wurde in solchen Fällen auf die Isolierung der Rohprodukte verzichtet und diese sofort gereinigt, wobei sie entweder aus großen Mengen Methanol umkristallisiert oder zur Abtrennung der Nebenprodukte mit Methanol ausgekocht wurden bis die Rückstände dünnschichtchromatographisch einheitlich waren. Hierbei mußten allerdings Ausbeuteverluste infolge geringer Löslichkeit in Kauf genommen werden.

Eine Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen während der einzelnen Synthesen sowie eine Charakteristik der Modellfarbstoffe ist in Tabelle 27 gegeben.

Die Struktur der Modellverbindungen ist durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten gesichert.

Tab. 27 Reaktionsbedingungen sowie Charakterisierung der oligomeren Cyaninfarbstoffe

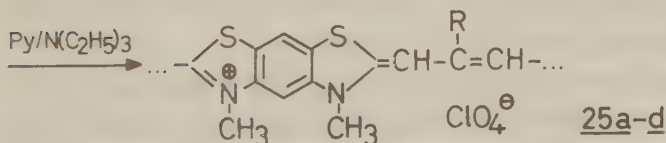
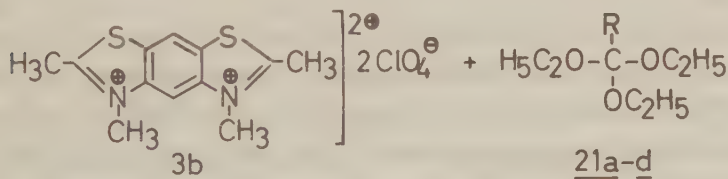
Ver- bin- dung	Molverhältnis	Reakt.- zeit [h]	Ausbeute [% d. Th.]	Aussehen	Schmp. [°C]
<u>22</u>	<u>5a</u> : <u>21a</u> = 2 : 1	0,5	35	braunviolette, verfilzte Sub- stanz	272-275
<u>23a</u>	<u>5b</u> : <u>21a</u> = 2 : 1	1,0	93	blaue, glänzen- de Kristalle	302-307
<u>23b</u>	<u>5b</u> : <u>21b</u> = 2 : 1	1,0	58	graubraunes, kristallines Pulver	323-325
<u>23c</u>	<u>5b</u> : <u>21c</u> = 2 : 1	1,0	60	grünlich-graues, kristallines Pulver	309-312
<u>23d</u>	<u>5b</u> : <u>21d</u> = 2 : 1	1,0	43	gold glänzende Nadeln	278-280
<u>23e</u>	<u>5b</u> : <u>21e</u> = 1 : 2	2,0	13	graugrünes, feinkristallines Pulver	308-310
<u>24a</u>	<u>2b</u> : <u>21a</u> = 3 : 2	2,0	72	grauviolett Pulver	nicht bis 330
<u>24b</u>	<u>2b</u> : <u>21b</u> = 3 : 2	2,0	95	blauviolett Pulver	nicht bis 330
<u>24c</u>	<u>2b</u> : <u>21c</u> = 2 : 1	1,0	55	rotviolette, verfilzte Sub- stanz	nicht bis 330
<u>24d</u>	<u>2b</u> : <u>21d</u> = 3 : 2	2,0	32	gräulich-grü- nes, feinkri- stallines Pulver	nicht bis 330
<u>24e</u>	<u>2b</u> : <u>21e</u> = 3 : 2	3,0	9	blauviolette, verfilzte Sub- stanz	nicht bis 330

3.3.2 Synthese der polymeren Cyaninfarbstoffe

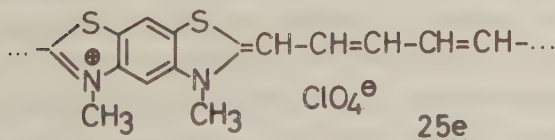
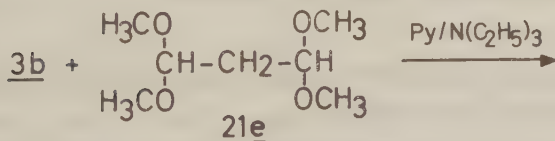
Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnten aus 3b und 21a-e (im Molverhältnis 1 : 1) polymere Cyaninfarbstoffe dargestellt werden.

Parallelversuche, die bei identischen Versuchsansätzen im evakuierten Bombenrohr bei 150°C und einer Reaktionszeit von 1 Stunde durchgeführt wurden, ergaben Polycyanine mit höheren $\lambda_{\max}$ -Werten (in KBr vermesen) als solche, die unter Stickstoffatmosphäre durch Erhitzen am Rückfluß bei gleicher Kondensationszeit gewonnen wurden, was für einen höheren Kondensationsgrad spricht.

Die erkalteten Rohrinhalte wurden in Aceton statt Äther eingebracht, wodurch pulverige Rückstände anfielen, die mit Wasser ausgekocht und getrocknet wurden. Die Rohprodukte wurden mit Aceton erschöpfend extrahiert sowie im Vakuum getrocknet. Hierbei waren Substanzverluste zwischen 8 und 31 % zu verzeichnen.



R-	-H	-CH ₃	-C ₂ H ₅	
<u>21, 25</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>



Tab. 28 Charakterisierung der polymeren Cyaninfarbstoffe mit Thiazolo[4, 5-f]benzthiazolbaueinheiten

Polymeres	Ausbeute [% d.Th.]	Aussehen	Erweichungs- punkt [°C]
<u>25a</u>	42	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>25b</u>	73	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>25c</u>	69	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>25d</u>	26	dunkelbraunes Pulver	nicht bis 330
<u>25e</u>	21	schwarzes Pulver	nicht bis 330

Alle Polycyanine zeigen eine gewisse Löslichkeit in DMF oder DMSO und vergleichbaren Solventien. Diese Löslichkeit reicht jedoch nicht aus, um die Molekülmassen osmometrisch zu bestimmen. Infolge dieser Löslichkeit ist es möglich, von diesen polymeren Cyaninen Filme herzustellen, die genau wie gepresste Tabletten dieser Materialien den typischen metallischen Glanz der Cyaninfarbstoffe aufweisen.

Zur Strukturbestätigung der Polycyanine 25a-e können neben den Elementaranalysen die IR-Spektren genannt werden, die ähnlich denen der Modellverbindungen sind. Im Bereich von 985 bis 930 cm^{-1} erkennt man ein bis zwei Banden, die als CH-out-of-plane-Deformationsschwingungen der Doppelbindung der Tri- oder Pentamethinkette zugeordnet wurden. Endgruppen können nach den Spektren nicht identifiziert werden, da oberhalb von 2000 cm^{-1} kaum deutliche Banden zu beobachten sind.

3.4 Spektroskopische Eigenschaften der dargestellten oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe

Von allen Cyaninfarbstoffen, deren Synthese im vorangegangenen Kapitel beschrieben ist, wurden IR- und Elektronenspektren aufgenommen. Zusätzlich wurden von den Modellverbindungen MS- und, wenn die Löslichkeit der Farbstoffe ausreichte, auch ^1H -NMR-Spektren angefertigt. Anhand dieser Spektren sollen typische spektroskopische Merkmale dieser

Substanzklasse aufgezeigt werden.

3.4.1 IR-Spektren

Die Aufnahme der Spektren erfolgte ausschließlich an KBr-Preßlingen.

Die IR-Frequenzen, die dem Thiazolobenzthiazol- bzw. Benzthiazol-system zugeordnet wurden (Kap. 3.1.1; Tab. 1), findet man in recht guter Übereinstimmung bei sämtlichen Modellverbindungen und Polymeren wieder.

Die Absorption des Perchloratanions bei den Substanzen der Typen 23, 24 und 25 erscheint mit starker Intensität in der Region um 1090 cm^{-1} .

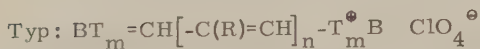
Ausgehend von den Erfahrungen bei den Vinylenen mit gleichen heteroaromatischen Bausteinen werden die aromatischen CH-Valenzschwingungen im Bereich von 3100 bis 3000 cm^{-1} erwartet. Tatsächlich werden auch zwei bis drei Banden in diesem Abschnitt der Spektren beobachtet, von denen allerdings einige, nämlich die unterhalb 3040 cm^{-1} auch als CH-Valenzschwingung der nicht bzw. substituierten Methingruppierung gedeutet werden können (s. Tabelle 29). Bei allen polymeren Cyaninfarbstoffen sind diese Banden nicht oder nur sehr undeutlich zu erkennen.

Das benzolische System äußert sich zumeist in mittel bis stark intensiven Banden zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} . Bei einigen Substanzen (23d, 24b-e, 25b-c und 25e) sind diese nur wenig ausgeprägt und treten lediglich als schulterförmige Absorptionen auf.

Die Substitutionsmuster am Benzolring, hervorgerufen durch CH-out-of-plane-Schwingungen, lassen sich bei allen Cyaninen mit Benzthiazoleinheiten leicht erkennen und erwartungsgemäß interpretieren. Dagegen können die Banden des meta-disubstituierten Benzolkerns im Thiazolobenzthiazolbaustein nicht immer zweifelsfrei identifiziert werden. Die Absorption der fünf benachbarten H-Atome des Phenylsubstituenten der Substanzen 23d, 24d und 25d werden um 765 cm^{-1} angetroffen.

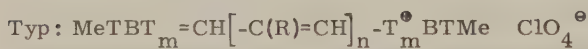
Die wenig prägnanten, teilweise sogar nur als Schultern oder Stufen erscheinenden CH-Valenzschwingungen der N-Methylgruppe bzw. der Methyl- oder Ethylsubstituenten der Trimethinkette sind bei Frequenzen von 2970 bis 2780 cm^{-1} zu finden, wobei eine nähere Differenzierung

Tab. 29 Typische IR-Frequenzen (cm^{-1}) der oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe



Verbin- dung	-R	n	CH-Valenz olef.	C=C-Valenz arom.konj.	CH-out-of-plane olef.	
<u>22*</u>	-H	1	3010 w 2990 (S)	1625 w	945 m 835 m	
<u>23a</u>	-H	1	3010 w 2990 (S)	1630 m	945 m 830 m	
<u>23b</u>	$-\text{CH}_3$	1	3010 w 2990 w	1630 m	935 m 825 st	800 m
<u>23c</u>	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1	3010 w	1630 m	935 w 835 m	800 m
<u>23d</u>	$-\text{C}_6\text{H}_5$	1	3030 w 3010 (S)	1630 m	930 w 845 m	
<u>23e</u>	-H	2	3000 w	1650 w 1615 w	940 w 830 st	930 w 800 w

* $\text{I}^{\ominus}$ statt $\text{ClO}_4^{\ominus}$



Verbin- dung	-R	n	CH-Valenz olef.	C=C-Valenz arom.konj.	CH-out-of-plane olef.	
<u>24a</u>	-H	1	3030 w 3000 w	1600 w	960 st 840 w	940 (S) 800 st
<u>24b</u>	$-\text{CH}_3$	1	3030 w 2990 w	1620 (S) 1600 w	955 m 845 w	795 m
<u>24c</u>	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1	3030 (S) 2990 (S)	1620 (S) 1600 w	960 m 820 w	800 w
<u>24d</u>	$-\text{C}_6\text{H}_5$	1	3040 w 2990 w	1620 (S) 1600 w	960 m 845 w	930 w 825 w
<u>24e</u>	-H	2	3040 w 2990 w	1650 (S) 1620 w 1600 w	955 st 845 w	925 (S) 795 st

Tab. 29 Fortsetzung

Typ: ...-T_m⁺BT_m=CH[-C(R)=CH]_n-... ClO₄⁻

Poly- meres	-R	n	CH-Valenz olef.	C=C-Valenz arom.konj.	CH-out-of-plane olef.	
<u>25a</u>	-H	1	3080 - 2990 w	1640 - 1610 w	975 st 835 w	
<u>25b</u>	-CH ₃	1	3070 - 2940 w	1660 - 1630 w	965 m 845 m	930 m
<u>25c</u>	-C ₂ H ₅	1	undeutl.	1630 m	985 m 850 m	935 st
<u>25d</u>	-C ₆ H ₅	1	undeutl.	1650 - 1630 m	980 m 845 m	940 m
<u>25e</u>	-H	2	undeutl.	1640 m	985 w 845 m	935 m

wiederum nicht möglich ist. Bei den polymeren Farbstoffen sind diese Absorptionsbanden nur stufenförmig angedeutet, die eine genaue Frequenzangabe nicht erlauben.

Zur weiteren Charakterisierung der synthetisierten Cyanine bieten sich die Schwingungen der Tri- und Pentamethingruppierungen an. Einerseits enthalten diese Gruppierungen aromatisch konjugierte C=C-Doppelbindungen, die um 1625 cm⁻¹ absorbieren. Andererseits können insbesondere die Pentamethincyanine als Di- oder Triene aufgefaßt werden, wodurch Banden bei 1650 und 1600 cm⁻¹ zu erwarten wären. In Tabelle 29, unter der Rubrik C=C-Valenz, aromatisch konjugiert, sind die in Frage kommenden Frequenzlagen aufgelistet.

Die beobachteten Banden der oligomeren Pentamethincyanine 23e und 24e lassen dabei die Interpretation von Dienstrukturen durchaus zu. Die verhältnismäßig geringen Intensitäten lassen auf eine hohe Symmetrie der Moleküle schließen⁷⁹⁾.

Darüberhinaus sind die CH-out-of-plane-Deformationsschwingungen der Methingruppen von Interesse. In Analogie zu den Absorptionen der Vinylenbrücke sind bei den Farbstoffen mit unsubstituierten Methinketten

(R-CH=CH-R) Banden um 960 cm^{-1} sowie bei den mit substituierten Methinketten ($R_2C=CH-R$) Banden von 840 bis 790 cm^{-1} zu erwarten. Die ein bis zwei deutlich erkennbaren Banden in beiden genannten Frequenzbereichen gestatten jedoch keine Unterscheidung zwischen nicht und substituierter Methingruppe.

Festzustellen ist allerdings, daß mit zunehmender Konjugationslänge, d.h. Austausch von Benzthiazol gegen Thiazolobenzthiazol oder der Übergang von oligomeren zu polymeren Farbstoffen, vor allem die erstgenannte Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben ist.

Enolische Äthergruppen, die bei den Polycyaninen als Endgruppen denkbar wären, können bei keinem Vertreter beobachtet werden.

3.4.2 ^1H -NMR-Spektren einiger Modellverbindungen

Die geringe Löslichkeit der Cyaninfarbstoffe in geeigneten Solventien erlaubte lediglich die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 23a, 23c, 23d und 23e (s. Tabelle 30), wobei immer DMSO-d_6 als Lösungsmittel verwendet wurde.

Obwohl die erhaltenen Spektren aufgrund der mäßigen Auflösung nicht zufriedenstellend sein können, bieten sie doch einige allgemeine Informationen.

Tab. 30 Chemische Verschiebungen (ppm) einiger Cyaninfarbstoffe des Typs $\text{BT}_m = \text{CH}[-\text{C}(\text{R})=\text{CH}]_n - \text{T}_m^+ \text{B} \text{ClO}_4^-$

Verbindung	-R	n	$\tau_{\text{N-CH}_3}$	$\tau_{\text{Alkyl-H}}$	$\tau_{\text{Methin-H}}$	$\tau_{\text{arom.H}}$
<u>23a</u>	-H	1	6,19 (s) 6H		3,49 (d) 2H	2,80-1,95 (m) 9H (incl. 1 Methin H)
<u>23c</u>	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1	6,06 (s) 6H	8,64 (t) 3H 7,05 (q)	3,56 (s) 2H	2,7 -1,9 (m) 8H
<u>23d</u>	$-\text{C}_6\text{H}_5$	1	6,10 (s) 6H		3,16 (s) 2H	2,85-2,15 (m) 13H
<u>23e</u>	-H	2	6,09 (s)		3,50 (s)	2,7 -1,9 (m)

So erscheinen die Signale der beiden N-Methylgruppen der Carbeniumionen infolge der Mesomerie des konjugierten Systems erwartungsgemäß

als Singulett. Das Auftreten der Signale um $\tau = 6,1$ ppm beinhaltet darüberhinaus eine verstärkte Abschirmung, d.h. eine Verschiebung zu höherem Feld im Vergleich zu echten Ammonium-Methyl-Resonanzen wie z. B. bei den Vinylenen mit quaternierten Benzthiazoleinheiten, deren τ -Werte generell etwa 0,5 ppm niedriger liegen.

Von besonderem Interesse sind auch die Signale der Methinprotonen. Bei den meso-substituierten Farbstoffen 23c und 23d werden bei $\tau = 3,56$ bzw. 3,16 ppm Singulett der Intensität von jeweils 2H beobachtet, wonach beide Methinprotonen als chemisch gleich anzusehen sind und eine hohe Symmetrie der Moleküle dokumentieren.

Damit übereinstimmend wird beim unsubstituierten Farbstoff 23a für diese Methinprotonen ein Dublett mit der Kopplungskonstanten 13 Hz gefunden. Das Signal des meso-ständigen Methinprotons ist von der Resonanz der aromatischen Protonen überlagert und konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist das als Singulett identifizierte Signal bei $\tau = 3,50$ ppm beim Pentamethincyanin 23e nicht einsichtig, wobei jedoch auf die sehr geringe Auflösung des Spektrums hingewiesen werden muß.

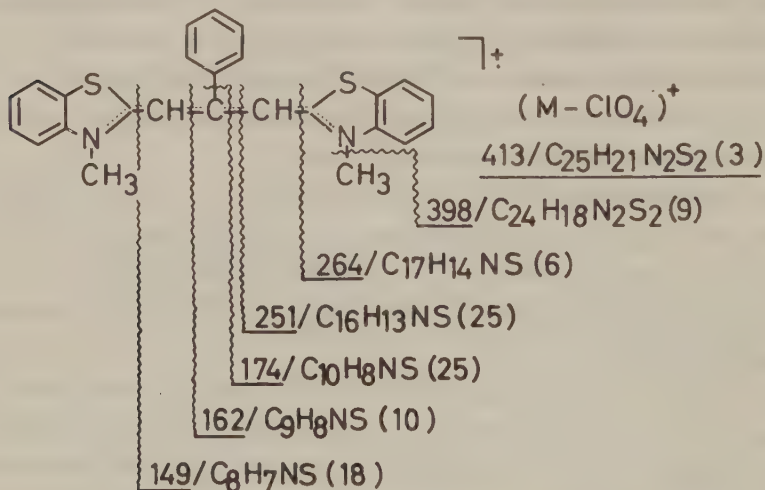
3.4.3 MS-Spektren der Modellverbindungen

Bei sämtlichen oligomeren Cyaninfarbstoffen handelt es sich wieder um salzartige Verbindungen, so daß zur Identifizierung und Charakterisierung der einzelnen Farbstoffe statt der Molpeaks die $(M-X)^+$ - bzw. $(M-HX)^+$ -Peaks sowie die sich daraus bildenden Bruchstücke herangezogen werden müssen.

Die geringen Intensitäten oder auch das Fehlen der $(M-X/HX)^+$ - bzw. $(M-X/HX-CH_3)^+$ -Peaks weisen im Gegensatz zu den ionischen Vinylverbindungen auf eine relativ niedrige Stabilität dieser Systeme hin. Dies führt sogar dazu, daß im Fall der Cyanine 23a, 23c und 24c durch die HX-Abspaltungen Ionenstromschwankungen auftreten, die die Intensitätsverteilungen der in den Übersichten 31 und 32 aufgeführten Hauptframentierungsbereiche stark beeinflussen. Zusätzlich werden neben den

für diese Substanzklasse typischen Bruchstücken weitere Zerfälle beobachtet. Die Intensitäten dieser Massenzahlen werden unter der Einschränkung der oben genannten Gründe als Richtwerte für eine relative Abschätzung ihrer Bildungstendenz in den Tabellen 31 und 32 angegeben.

Abb. 6 Fragmentierungsschema des Cyaninfarbstoffs 23d



Der in Abb. 6 skizzierte Fragmentierungsgang des substituierten Trimethincyanins 23d steht stellvertretend für alle oligomeren Cyaninfarbstoffe der Reihen 22, 23 und 24, da dieser mit allen anderen in den wesentlichen Punkten übereinstimmt und demnach als charakteristisch gelten muß.

Unabhängig von der Größe der heteroaromatischen Reste sowie der Länge und der Substitution der Methingruppierung wird nach der Primärionisation einer der beiden Reste als komplette Einheit abgespalten. Danach schließt sich ein schrittweiser Abbau der Methinkette an, bei dem nacheinander CH-Bruchstücke ($\Delta u = 13$) bzw. bei den substituierten Farbstoffen neben diesen auch R- und CR-Bruchstücke eliminiert werden, unter Ausbildung eines intakten heteroaromatischen Systems (s. Tabellen 31 und 32).

Die weitere Fragmentierung dieser N-methylierten Benzthiazol- bzw.

Tab. 31 Primär- und Folgefragmente der unsubstituierten Tri- und Pentamethincyanine



Ver- bin- dung	R_1 - R_2 =	n	$(M-X)^+$ $(M-HX)^+$	$(M-X-CH_3)^+$ $(M-HX-CH_3)^+$	$(M-X-R_1)^+$ $(M-HX-R_1)^+$	$(M-X-R_1)^+$ bzw. $(M-HX-R_1)^+$	$(-)$
						CH C ₂ H ₂ C ₃ H ₃ C ₄ H ₄ C ₅ H ₅	
<u>22</u>	$BT_m^{\oplus}$ -	1	-	322 (44)	-	175 (7)	-
	$BT_m =$		-	-	-	174 (27)	161 (32) 148 (4)
<u>23a</u>	$BT_m^{\oplus}$ -	1	337 (4)	322 (4)	188 (4)	175 (7)	162 (16) 149 (2)
	$BT_m =$		336 (3)	321 (3)	187 (6)	174 (17)	161 (9) 148 (49)
<u>23e</u>	$BT_m^{\oplus}$ -	2	-	-	214 (1)	201 (28)	188 (8) 175 (7) 162 (8) 149 (10)
	$BT_m =$		-	-	213 (1)	200 (75)	187 (10) 174 (8) 161 (1) 148 (15)
<u>24a</u>	$MeTBT_m^{\oplus}$ -	1	-	-	-	233 (4)	220 (5)
	$MeTBT_m =$		-	-	-	245 (1)	232 (3) 219 (5)
<u>24e</u>	$MeTBT_m^{\oplus}$ -	2	-	-	285 (2)	272 (10)	259 (12) 246 (4) 233 (13) 220 (12)
	$MeTBT_m =$		-	-	284 (4)	271 (26)	258 (26) 245 (9) 232 (4) 219 (21)

Tab. 32 Primär- und Folgefragmente der substituierten Trimethincyanine



Ver- bin- dung	R_1 - R_2 =	-R	$(M-X)^+$ $(M-HX)^+$	$(M-X-CH_3)^+$ $(M-HX-CH_3)^+$	$(M-X-R_1)^+$ $(M-HX-R_1)^+$	$(M-X-R_1)^+$ bzw. $(M-HX-R_1)^+$ CH CH, -R C ₂ HR C ₃ H ₂ R
<u>23b</u>	$BT_m^{\oplus}$ - BT_m	-CH ₃	351 (4) 350 (15)	336 (3) 335 (4)	202 (9) 201 (44)	- 174 (5) 162 (7) 149 (10) 188 (6) 173 (5) 161 (2) 148 (12)
<u>23c</u>	$BT_m^{\oplus}$ - BT_m	-C ₂ H ₅	365 (1) 364 (3)	350 (1) 349 (1)	216 (2) 215 (4)	203 (2) 174 (2) 162 (1) 149 (10) 202 (3) 173 (3) 161 (3) 148 (4)
<u>23d</u>	$BT_m^{\oplus}$ - BT_m	-C ₆ H ₅	413 (3) 412 (6)	398 (9) 397 (5)	264 (6) 263 (5)	251 (25) 174 (25) 162 (10) 149 (18) 250 (48) 173 (4) 161 (6) 148 (20)
<u>24b</u>	$MeTBT_m^{\oplus}$ - $MeTBT_m$	-CH ₃	493 (2) 492 (3)	478 (23) 477 (8)	273 (10) 272 (24)	260 (17) 245 (13) 233 (22) 220 (45) 259 (38) 244 (14) 232 (5) 219 (36)
<u>24c</u>	$MeTBT_m^{\oplus}$ - $MeTBT_m$	-C ₂ H ₅	507 (1) 506 (1)	- -	287 (46) 286 (93)	274 (13) 245 (15) 233 (61) 220 (100) 273 (24) 244 (11) 232 (6) 219 (76)
<u>24d</u>	$MeTBT_m^{\oplus}$ - $MeTBT_m$	-C ₆ H ₅	555 (1) 554 (1)	540 (8) -	335 (2) 334 (2)	322 (11) 245 (5) 233 (11) 220 (16) 321 (22) 244 (2) 232 (2) 219 (21)

Methylthiazolobenzthiazolsysteme deckt sich weitgehend mit den in Kap. 3.1.1 beschriebenen Abbaureaktionen der Verbindungen 5b und 2b.

3.4.4 Elektronenspektren

Wie schon bei den Vinylverbindungen sind auch bei den Cyaninfarbstoffen quantitative Spektren, aufgenommen in DMF, lediglich bei den Modellverbindungen - mit Ausnahme von 24b - erhältlich. Obwohl die polymeren Cyanine eine gewisse Löslichkeit in DMF aufweisen, konnten selbst qualitative Spektren in Lösung von befriedigender Qualität und ausreichender Reproduzierbarkeit nicht erhalten werden. Daher werden die in Lösung ermittelten λ_{max} -Werte bei den Polycyaninen nicht angegeben. Statt dessen sind die Absorptionsbanden wiederum an KBr-Preßlingen bestimmt worden, die in Tabelle 34 aufgeführt sind.

Zum Vergleich sind auch die oligomeren Cyanine in KBr vermessen worden und in Tabelle 33 mit aufgeführt.

Von besonderem Interesse bei den Cyaninfarbstoffen ist der Einfluß des meso-ständigen Substituenten in der Trimethinkette bezüglich der elektronischen Struktur, d.h. die Auswirkungen auf das π -Elektronensystem sowie den Übergangswahrscheinlichkeiten.

Die weithin literaturbekannte hypsochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsbande durch Methyl- und Ethylsubstituenten ist im Fall der vorliegenden Verbindungen ebenfalls deutlich zu erkennen, wobei die λ_{max} -Werte der Substanzen mit dem kürzeren Alkylrest mehr in den blauen Bereich des Spektrums verschoben sind.

Ein meso-ständiger Phenylrest zeigt dagegen, zumindest bei den oligomeren Modellverbindungen, einen gegenteiligen Effekt. Die erwartete Einbeziehung des aromatischen Ringes in die Konjugation des π -Elektronensystems wird durch die beobachtete bathochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima bestätigt. Begleitet wird dieser Effekt von einer prägnanten Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Unerwartet sind dagegen die Ergebnisse bei den Pentamethincyaninen bei der Gegenüberstellung mit den der Trimethinfarbstoffe. Obwohl eine Verlängerung des π -Elektronensystems vorliegt, sind die Hauptabsorptions-

Tab. 33 Hauptabsorptionsbanden der oligomeren Cyaninfarbstoffe

Verbin- dung	Kurzbezeichnung	$\lambda_{\text{max}}^{\text{DMF}}/\text{nm}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{nm}$
<u>22*</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	530 S	4,55	528
		561	4,89	562 S
		562 S	4,89	
<u>23a</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	530 S	4,53	~400
		561	4,86	540 S
		562 S	4,86	570
<u>23b</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	541	5,03	525
				550 S
<u>23c</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	546	5,02	540
<u>23d</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	528 S	4,75	520 S
		564	5,22	540
				640 S
<u>23e</u>	$\text{BT}_m = \text{CH}(-\text{CH}=\text{CH})_2-\text{T}_m^{\oplus} \text{B}$	541	5,04	526
				580 S
<u>24a</u>	$\text{MeTBT}_m = \text{CH}=\text{CH}=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{BTMe}$	539	4,86	558 S
		576	5,23	600
<u>24b</u>	$\text{MeTBT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{BTMe}$	562	-	542
				588 S
<u>24c</u>	$\text{MeTBT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{BTMe}$	564	5,16	545 S
				605
<u>24d</u>	$\text{MeTBT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\text{T}_m^{\oplus} \text{BTMe}$	543	4,82	563 S
		583	5,31	614
<u>24e</u>	$\text{MeTBT}_m = \text{CH}(-\text{CH}=\text{CH})_2-\text{T}_m^{\oplus} \text{BTMe}$	564	5,02	525
				596 S

* $\text{I}^{\ominus}$ statt $\text{ClO}_4^{\ominus}$

Tab. 34 Hauptabsorptionsmaxima der polymeren Cyaninfarbstoffe

Polymeres	Kurzbezeichnung	$\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}/\text{nm}$
<u>25a</u>	$\dots -\text{T}_m^{\oplus} \text{BT}_m = \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dots$	690
<u>25b</u>	$\dots -\text{T}_m^{\oplus} \text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\dots$	675
<u>25c</u>	$\dots -\text{T}_m^{\oplus} \text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}-\dots$	680
<u>25d</u>	$\dots -\text{T}_m^{\oplus} \text{BT}_m = \text{CH}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}-\dots$	595
		680
<u>25e</u>	$\dots -\text{T}_m^{\oplus} \text{BT}_m = \text{CH}(-\text{CH}=\text{CH})_2-\dots$	595
		670

banden der Farbstoffe mit der um 2 CH-Einheiten verlängerten Methinkette bei niedrigeren Wellenlängen zu finden.

Abgesehen davon läuft eine Konjugationsverlängerung mit einer Rotverschiebung der Absorptionsmaxima parallel, so daß sowohl bei der Erweiterung der heteroaromatischen Baueinheit als auch bei den polymeren im Vergleich zu den oligomeren Cyaninfarbstoffen jeweils höhere λ_{max} -Werte angetroffen werden.

3.5 Versuche zur Darstellung von Vinylen- oder Trimethinverbindungen mit Polyiodid- oder TCNQ-Anionen

Von bemerkenswerten Leitfähigkeitssteigerungen in der Reihe Mono-, Tri-, Penta- und Heptaiodid bei organischen Ammoniumsalzen berichten japanische Autoren in mehreren Arbeiten^{55, 97, 98)}. Da die meisten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Substanzen Salze sind, bot sich der Versuch an, solche Reihen von Polyiodiden von jeweils einem Beispiel aus der Klasse der Vinylene sowie der Cyaninfarbstoffe darzustellen, um diese Möglichkeit der auch hier erhofften Leitfähigkeitsverbesserung in späteren Vorhaben eventuell auf polymere Systeme zu übertragen.

In diesem Zusammenhang lag es nahe, das speziell bei Cyaninfarbstoffen verwendete radikalische Anion des Tetracyan-p-chinodimethans (TCNQ)^{99, 100)} in diese Untersuchungen mit einzubeziehen, da auch hiervon eine Leitfähigkeitszunahme erwartet wurde.

Ausgangspunkt dieser Versuche bei den Vinylenverbindungen war die als Monoiodid vorliegende, quartäre Verbindung 16b. Hierbei wurde 16b in siedendem Ethanol gerade gelöst und mit einer alkoholischen Iodlösung versetzt. Als Molverhältnis 16b : I₂ wurde 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 gewählt. Bei allen drei Versuchsansätzen fiel noch in der Hitze sofort ein brauner, kristalliner Niederschlag an. Dieser entpuppte sich in allen Fällen als das analysenreine Triiodid von 16b, das 2-(2,5-Dimethoxystyryl)-3-methylbenzthiazolium-triiodid (26a). Die Ausbeute betrug immer über 90%.

Bei Variation der Reaktionszeit (bis zu 24 stündiges Erhitzen am Rückfluß) bzw. einer Erhöhung des Molverhältnisses wurde immer nur das Triiodid gebildet. Auch beim Einsatz von KI·I₂-Lösung statt reiner Iodlösung fielen keine höheren Polyiodide an.

Da vermutlich das Kristallgitter von 16b aus räumlichen Gründen einen Einbau von größeren Anionen als das Triiodid nicht zuläßt, wurden entsprechende Versuche mit der Methylverbindung 5a unternommen, in der Hoffnung, daß die räumlichen Verhältnisse günstiger sind. Durch eine sich anschließende schonende Kondensation mit Aldehyden, wäre dann

auch die Synthese von Vinylverbindungen denkbar.

Doch wie schon bei 16b fiel auch hier bereits in der Hitze, unabhängig vom Molverhältnis 5a : I_2 , das 2,3-Dimethylbenzthiazolium-triiodid (5d) aus. Die Erhöhung der Lösungsmittelmenge, so daß zumindest in der Hitze das primär gebildete Triiodid während der Umsetzung in Lösung blieb, führte ebenfalls nicht zum erwünschten Ziel. Offenbar verhindern auch im Fall der Methylverbindung 5a räumliche Gründe die Bildung von komplexeren Polyiodiden.

In Analogie zu den von E.B. Yagubskii et.al.¹⁰⁰⁾ angegebenen Reaktionsbedingungen zur Synthese von TCNQ-Salzen von Cyaninfarbstoffen wurde 16b gerade in Methanol gelöst und in der Hitze mit einer methanolischen Lithium-TCNQ-Lösung versetzt. Nach etwa 10 minütigem Erwärmen trat ein blauschwarzer Niederschlag auf, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht, heiß filtriert und mit Methanol gewaschen. Nach dem Trocknen fiel das TCNQ-Salz 26b in 95 proz. Ausbeute an.

Entsprechende Salze für die Klasse der Cyaninfarbstoffe wurden ausgehend von 22 synthetisiert. So ergab 22 mit überschüssigem Iod in siedendem Methanol in 91 proz. Ausbeute das Triiodid von 22 (27a) und mit LiTCNQ-Lösung in 93 proz. Ausbeute das TCNQ-Salz (27b).

Die Darstellung eines Trimethincyanins mit Penta- oder Heptaoididanionen scheiterte ebenfalls, wofür wahrscheinlich die gleichen Gründe wie bei 5a bzw. 16b anzuführen sind.

Zum Vergleich wurde 23a mit Iod im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt, ebenfalls in Methanol, wobei eine 1 : 1-Verbindung (27c) anfiel.

Die Strukturbestätigung dieser Substanzen erfolgte hauptsächlich mit Hilfe der Elementaranalysen. Die IR-Spektren der Triiodide 5d, 26a und 27a zeigen praktisch keine Unterschiede zu den Spektren der entsprechenden Monoiodide. Die Spektren der TCNQ-Salze 26b und 27b weisen darüberhinaus die Banden der CN-Valenzschwingungen bei 2180 und 2150 cm^{-1} auf. Die Hauptabsorptionsmaxima der Elektronenspektren werden gemeinsam mit den Ergebnissen der Dunkelleitfähigkeitsuntersuchungen im Kap. 3.6.1.3 behandelt.

3.6 Elektrische Eigenschaften der synthetisierten Vinylene und Cyaninfarbstoffe

Sämtliche der dargestellten Substanzen wurden auf ihre Dunkelleitfähigkeit hin studiert. Weiterhin wurden insbesondere bei den polymeren Cyaninfarbstoffen Untersuchungen auf photoelektrische Eigenschaften in einer neu entwickelten Meßapparatur durchgeführt. Orientierende Messungen zur Photoleitfähigkeit wurden darüberhinaus bei einigen in der Arbeitsgruppe^{37, 56, 57)} hergestellten Vinylenen angestellt.

3.6.1 Dunkelleitfähigkeitsuntersuchungen

Die Messung des Dunkelstroms in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, da diese bei Halbleitern der Beziehung:

$$\sigma_T = \sigma_o \exp (-E_A / n \cdot kT)$$

gehört. Hierbei bedeuten

σ_T : spezifische elektrische Leitfähigkeit bei der Temperatur T

σ_o : formale Leitfähigkeit bei $T \longrightarrow \infty$

k : Boltzmann-Konstante

E_A : thermische Aktivierungsenergie.

σ läßt sich mit Hilfe des gemessenen Dunkelstroms I_d aus dem spezifischen Widerstand R berechnen:

$$\sigma = 1 / R = \frac{I_d d}{U q} ,$$

wobei U die Meßspannung, d die Dicke und q der Querschnitt der Probe sind.

Die Zahl n hängt von der Art des Ladungstransports ab. Üblicherweise wird $n = 2$ gesetzt, wobei das Bändermodell Anwendung findet¹⁰⁾. Bei Annahme des Hüpf-Prozesses wäre $n = 1$.

Die Messung des Dunkelstroms wurde in einer von J. Danhäuser und G. Manecke¹⁰¹⁾ beschriebenen Meßanordnung, einer Sandwich-Zelle, vorgenommen.

Hierbei wurden die vorher gut getrockneten Proben in der Meßzelle zu Tabletten gepreßt. Der Querschnitt der Tabletten von 1,81 bzw. 0,45 cm²

ist durch die Apparatur vorgegeben, während sich die Dicke von 0,3 bis 0,7 mm bei Anwendung des Standarddrucks von 1500 kp/cm^2 einstellte. Der Preßstempel sowie die Unterlage, beide aus Edelstahl gefertigt, dienten während der Messung gleichzeitig als Elektroden und wurden vorher jeweils mit Diamantschleifpaste behandelt. Durch Glimmerplatten wurden die Elektroden von der übrigen Apparatur isoliert.

Aufgrund des hochohmigen Charakters der Proben wurde der Dunkelstrom zumeist bei erhöhten Temperaturen bis zu 150°C bestimmt. Nachdem die Proben einige Stunden bei ca. 150°C ausgeheizt waren, wurden sie unter Luftatmosphäre und Beibehaltung des Drucks in Richtung abnehmender Temperatur ($\Delta T \sim 10^\circ$) bei einer konstanten Meßspannung von 85 V etwa alle 30 Minuten vermessen.

Als Strommeßgerät wurde im allgemeinen das Amperemeter P 24 der Firma Knick mit einem Meßbereich von 10^{-5} bis 10^{-12} A eingesetzt. Bei Stromstärken $> 10^{-5}$ A wurde der Widerstand direkt mit einem Philips Digital Multimeter PM 2421 gemessen.

Ausgehend von 6 bis 10 ermittelten I_d/T - oder R/T -Wertepaaren wurde eine lineare Ausgleichsfunktion für

$$\log \sigma_T = -E_A \cdot \log e / 2 \cdot kT + \log \sigma_0$$

berechnet, wofür in den meisten Fällen ein Programmrechner benutzt wurde. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde E_A , aus dem Ordinatenabschnitt σ_0 bestimmt. Durch Extrapolation auf Zimmertemperatur ($T = 298\text{K}$) wurde $\sigma_{298\text{K}}$ erhalten.

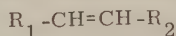
Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist mit Abweichungen im $\sigma_{298\text{K}}$ -Wert von etwa einer halben Größenordnung gewährleistet.

3.6.1.1 Dunkelleitfähigkeit der oligomeren und polymeren Vinylene*

Zur vollständigeren Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit wären zusätzlich Untersuchungen in Bezug auf die Festkörperordnung notwendig,

* Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden auszugsweise auf dem XXIII. International Symposium On Macromolecules in Madrid¹⁰²⁾ sowie auf dem V. Internationalen Symposium "Polymere 75" in Varna¹⁰³⁾ vortragen.

Tab. 35 Leitfähigkeitswerte der oligomeren Vinylene des Typs



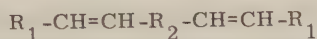
Verbindung	R_1-	$-R_2$	Anion	$\sigma_{298K} [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$\sigma_o [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$E_A [eV]$
<u>12a</u>	$BT_m^\oplus-$	-Ph	$ClO_4^\ominus$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,88
<u>16a</u>	$BT_m^\oplus-$	-Ph	$I^\ominus$	$2,8 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,41
<u>14a</u>	$MeTBT_m^\oplus-$	-Ph	$I^\ominus$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^0$	1,38
<u>12b</u>	$BT_m^\oplus-$	-Ph	$ClO_4^\ominus$	$<10^{-18}$	-	-
<u>16b</u>	$BT_m^\oplus-$	-Ph	$I^\ominus$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{+1}$	1,97
<u>14b</u>	$MeTBT_m^\oplus-$	-Ph	$I^\ominus$	$<10^{-18}$	-	-
<u>12c</u>	$BT_m^\oplus-$	-Th	$ClO_4^\ominus$	$4,9 \cdot 10^{-16}$	$8,6 \cdot 10^{+1}$	2,05
<u>16c</u>	$BT_m^\oplus-$	-Th	$I^\ominus$	$7,8 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,47
<u>14c</u>	$MeTBT_m^\oplus-$	-Th	$I^\ominus$	$8,1 \cdot 10^{-14}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$	1,54

da diese speziell beim intermolekularen Ladungstransport einen großen Einfluß ausüben kann. Daher sind Röntgenstrukturanalysen einiger kristalliner Vinylene Gegenstand weiterer Untersuchungen, können allerdings an dieser Stelle noch nicht in die Betrachtungen miteinbezogen werden.

Bei den Modellverbindungen der Reihen 7, 11 und 19 wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Quaternierungsgrad deutlich. Bei den nicht quaternierten Verbindungen (Typ 7) war infolge des hohen Widerstands der Proben der zu messende Dunkelstrom zu gering, um die Temperaturabhängigkeit exakt zu bestimmen, was einer Leitfähigkeit von $<10^{-18} \Omega^{-1}cm^{-1}$ entspricht. Die einfache Quaternierung (Typ 11) bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf Werte um $10^{-16} \Omega^{-1}cm^{-1}$ bei thermischen Aktivierungsenergien von 1,2 bis 2,2 eV. Durch eine doppelte Quaternierung (Typ 19) wird eine erneute Leitfähigkeitsverbesserung bis zu 5 Größenordnungen erzielt, verbunden mit einer prägnanten Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergie.

Die Ergebnisse bei den polymeren Vinylenen (Tabelle 37) zeigen im Prinzip den gleichen Gang, abgesehen von der unerwartet niedrigen thermi-

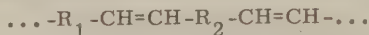
Tab. 36 Leitfähigkeitswerte der oligomeren Vinylene des Typs



Ver- bin- dung	R_1-	$-R_2-$	Anion	$\sigma_{298\text{K}} [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_0 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$E_A [\text{eV}]$
<u>7a</u>	Ph-	-TBT-		$<10^{-18}$	-	-
<u>11a</u>	Ph-	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$8,4 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{+2}$	2,16
<u>19a</u>	Ph-	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$8,6 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,00
<u>7b</u>	Ph-	-TBT-		$<10^{-18}$	-	-
<u>7d</u>	Ph-	-TBT-		$<10^{-18}$	-	-
<u>7e</u>	Pip-	-TBT-		$<10^{-18}$	-	-
<u>11b</u>	Ph-	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$4,3 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	1,24
<u>19b</u>	Ph-	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$9,6 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	1,05
<u>7c</u>	Th-	-TBT-		$<10^{-18}$	-	-
<u>11c</u>	Th-	-TBT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$3,0 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	1,63
<u>19c</u>	Th-	-T [⊕] _m BT [⊕] _m -	ClO ₄ [⊖]	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,86
<u>9a</u>	BT-	-Ph-		$8,6 \cdot 10^{-14}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,00
<u>13a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	ClO ₄ [⊖]	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,57
<u>17a</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,59
<u>15a</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	0,81
<u>9b</u>	BT-	-Ph-		$1,1 \cdot 10^{-16}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	0,80
<u>13b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	ClO ₄ [⊖]	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,91
<u>17b</u>	BT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	1,19
<u>15b</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Ph-	I [⊖]	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,99
<u>9c</u>	BT-	-Th-		$<10^{-18}$	-	-
<u>13c</u>	BT [⊕] _m -	-Th-	ClO ₄ [⊖]	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,66
<u>17c</u>	BT [⊕] _m -	-Th-	I [⊖]	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,95
<u>15c</u>	MeTBT [⊕] _m -	-Th-	I [⊖]	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,49

schen Aktivierungsenergie bei 10b. Unter der Voraussetzung von etwa dem gleichen Kondensationsgrad bei den Polymeren ist jedoch auffällig, daß lediglich der ionische Charakter und nicht wie bei den Modellverbin-

Tab. 37 Leitfähigkeitswerte der polymeren Vinylene



Poly- meres	$-R_1-$	$-R_2-$ Anion	$\sigma_{298K} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_o [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$E_A [\text{eV}]$
<u>10a</u>	-TBT-	-Ph-	$2,3 \cdot 10^{-17}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	1,49
<u>18a</u>	-TBT ⁺ _m -	-Ph- ClO ₄ ⁻	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,65
<u>20a</u>	-T ⁺ _m BT ⁺ _m -	-Ph- ClO ₄ ⁻	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,65
<u>10b</u>	-TBT-	-Ph-	$7,0 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,63
<u>18b</u>	-TBT ⁺ _m -	-Ph- ClO ₄ ⁻	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	1,10
<u>20b</u>	-T ⁺ _m BT ⁺ _m -	-Ph- ClO ₄ ⁻	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,82
<u>10c</u>	-TBT-	-Th-	$4,3 \cdot 10^{-16}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	0,73
<u>18c</u>	-TBT ⁺ _m -	-Th- ClO ₄ ⁻	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,69
<u>20c</u>	-T ⁺ _m BT ⁺ _m -	-Th- ClO ₄ ⁻	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,69

dungen auch die Anzahl der Ladungen pro Struktureinheit sich durch höhere Leitfähigkeiten bzw. niedrigere Aktivierungsenergien bemerkbar macht.

Ein positiver Einfluß des Salzcharakters auf die Leitfähigkeit ist auch anhand der ungeladenen Verbindungsgruppe 9 im Vergleich mit der geladenen Verbindungsgruppe 13 oder 17 erkennbar.

Ein mehr oder weniger uneinheitliches Bild ergibt die Betrachtung der Leitfähigkeitswerte ausgehend von Substanzen mit Benzoleinheiten zu solchen mit Dimethoxybenzol- oder Thiophenbausteinen. Die erwartete Leitfähigkeitssteigerung durch die π -Elektronen spendenden Methoxygruppen bzw. den π -Elektronenüberschußaromaten Thiophen kann nur in wenigen Fällen beobachtet werden. Vielmehr ist nicht zu übersehen, daß die Vinylene mit Methoxygruppen meist hochohmiger sind als die unsubstituierten Substanzen, wofür möglicherweise ein geringerer Kristallisationsgrad bzw. eine niedrigere Packungsdichte in der Elementarzelle verantwortlich gemacht werden kann.

Die Vergrößerung des π -Elektronensystems wirkt sich erwartungsgemäß steigernd auf die Leitfähigkeit aus. So zeigen die Vinylene mit Thiazolo-

benzthiazolsystemen gegenüber den analogen Verbindungen mit Benzthiazolstrukturen Verbesserungen der Leitfähigkeitswerte bis zu 5 Größenordnungen (17c und 15c). Dementsprechend liegen die Leitfähigkeiten der Substanzen vom Typ $R_1-CH=CH-R_2-CH=CH-R_1$ im Vergleich zu solchen vom Typ $R_1-CH=CH-R_2$ ebenfalls durchweg um mehrere Zehnerpotenzen höher. Vergleichbare Effekte beobachtet man beim Übergang von oligomeren zu polymeren Vinylenen.

Die Gegenüberstellung der Verbindungen, die bei gleichem Kation und gleichem π -Elektronensystem sich nur im Anion unterscheiden, ergibt bei den Reihen 13 und 17 Leitfähigkeitswerte von praktisch der gleichen Größenordnung, während bei den Reihen 12 und 16 Unterschiede bis zu 3 Zehnerpotenzen auftreten, wohingegen die $\lambda_{\max}$ -Werte in den Serien 12 und 16 identisch und Unterschiede in den Serien 13 und 17 zu beobachten sind. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Abweichungen in den Reihen 12 und 16 auf unterschiedliche Kristallsysteme bei diesen makroskopisch deutlich kristallinen Substanzen zurückgeführt werden könnten. Andererseits kann auch die Größenrelation von Kation und Anion eine gewisse Rolle spielen, wodurch erklärt werden könnte, daß bei den Verbindungen mit kleinerem Kation (12 und 16) infolge einer geringeren Abschirmung der Anioneneinfluß mehr zum Tragen kommt.

3.6.1.2 Dunkelleitfähigkeit der oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe

Bei Betrachtung der Leitfähigkeitswerte der oligomeren Cyaninfarbstoffe (Tabelle 38) fällt es schwer einen Zusammenhang mit der chemischen Struktur zu diagnostizieren. Wie schon im vorherigen Kapitel angemerkt, kann die Festkörperordnung einen merklichen Einfluß auf den Ladungsträgertransport und somit auf die Leitfähigkeit ausüben.

Dieses soll an einem Beispiel deutlich gemacht werden. In Tabelle 38 sind für das unsubstituierte Trimethincyanin 23a zwei differierende σ_{298K} -Werte angegeben, die bei gleichen Meßbedingungen erhalten wurden. Die Darstellungsgeschichte dieser spektroskopisch und analytisch praktisch identischen Verbindungen 23a/1 und 23a/2 ist ebenfalls gleich. Lediglich

Tab. 38 Leitfähigkeitswerte der oligomeren Cyaninfarbstoffe



Verbin- dung	$R_1 - R_2 =$	-R	n	$\sigma_{298K} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	$\sigma_o [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	$E_A [eV]$
<u>22</u> ^{a)}	BT _m [⊕] -	-H	1	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,51
	BT _m [⊕] =					
<u>23a/1</u>	BT _m [⊕] -	-H	1	$6,1 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,57
	BT _m [⊕] =					
<u>23a/2</u>	BT _m [⊕] -	-H	1	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^0$	1,40
	BT _m [⊕] =					
<u>23b</u>	BT _m [⊕] -	-CH ₃	1	$7,3 \cdot 10^{-13}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,24
	BT _m [⊕] =					
<u>23c</u>	BT _m [⊕] -	-C ₂ H ₅	1	$9,4 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,55
	BT _m [⊕] =					
<u>23d</u>	BT _m [⊕] -	-C ₆ H ₅	1	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	1,26
	BT _m [⊕] =					
<u>23e</u>	BT _m [⊕] -	-H	2	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	1,27
	BT _m [⊕] =					
<u>24a</u>	MeTBT _m [⊕] -	-H	1	$2,4 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^0$	2,11
	MeTBT _m [⊕] =					
<u>24b</u>	MeTBT _m [⊕] -	-CH ₃	1	$4,9 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	1,87
	MeTBT _m [⊕] =					
<u>24c</u>	MeTBT _m [⊕] -	-C ₂ H ₅	1	$7,2 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,26
	MeTBT _m [⊕] =					
<u>24d</u>	MeTBT _m [⊕] -	-C ₆ H ₅	1	$3,4 \cdot 10^{-16}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	1,47
	MeTBT _m [⊕] =					
<u>24e</u> ^{b)}	MeTBT _m [⊕] -	-H	2	$\sim 5 \cdot 10^{-10}$	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	0,96
	MeTBT _m [⊕] =					

a) I[⊕] statt ClO₄[⊕]

b) Leitfähigkeitswerte nur als Größenordnung, da die Dicke der Tablette nur abgeschätzt werden konnte.

Tab. 39 Leitfähigkeitswerte der polymeren Cyaninfarbstoffe



Polymeres	-R	n	$\sigma_{298K} [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	$\sigma_o [\Omega^{-1} cm^{-1}]$	$E_A [eV]$
<u>25a</u>	-H	1	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	0,62
<u>25b</u>	-CH ₃	1	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	1,40
<u>25c</u>	-C ₂ H ₅	1	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	1,62
<u>25d</u>	-C ₆ H ₅	1	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,15
<u>25e</u>	-H	2	$3,0 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	1,28

beim Umkristallisieren wurde bei der einen Probe (23a/2) die Kristallisationszeit verlängert, indem das Abkühlen der Lösung erheblich verlangsamt und somit das Kristallwachstum begünstigt wurde. Es stand dadurch eine pulvrige, feinkristalline (23a/1) und eine makroskopisch deutlich kristalline Fraktion (23a/2) zur Messung zur Verfügung. Diese erbrachte für den kristallinen Farbstoff eine um fast 3 Größenordnungen bessere Leitfähigkeit bei ungefähr gleich großer thermischer Aktivierungsenergie.

Der Grad der Kristallinität kann außer nach dem makroskopischen Aussehen auch mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen abgeschätzt werden. In Abb. 7 sind die Debye-Scherrer-Ringe der beiden Fraktionen von 23a gezeigt.

Die mehr oder weniger nur durch Punktreflexe angedeuteten Ringe bei der Aufnahme b) weisen auf ausgeprägte Kristalle hin, da nicht wie bei pulvrigen Substanzen oder pulverisierten Kristallen die Mehrzahl der Kristallebenen zur Reflexverstärkung bzw. -auslöschung beitragen können.

Als Interpretationshilfe der Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden daher von allen Farbstoffen des Typs 23 Debye-Scherrer-Aufnahmen hinzugezogen. Danach läßt sich für den Grad der Kristallinität in dieser Substanzgruppe folgende qualitative Reihe zur Orientierung aufstellen:

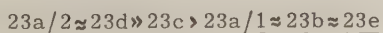
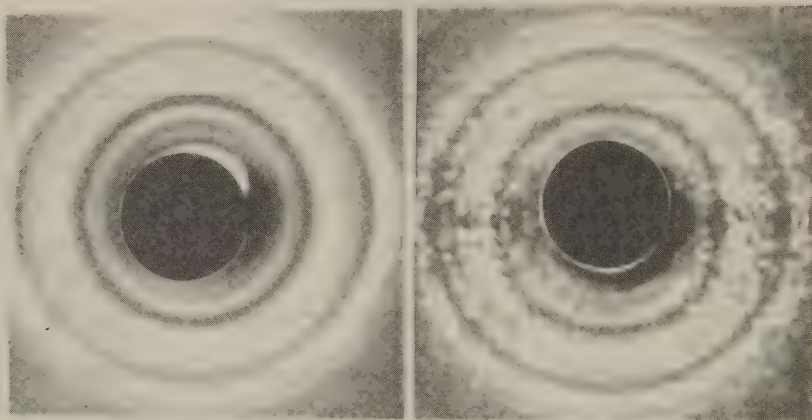


Abb. 7 Debye-Scherrer-Aufnahmen des Trimethincyanins 23a



a) niedrigere und

b) höhere Kristallinität

Auf der Grundlage dieser Abstufung fällt auf, daß die Verlängerung der Methinkette entgegen der Erwartung nicht zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit führt, sondern sich nur in einer Verringerung der thermischen Aktivierungsenergie niederschlägt (23a/1 und 23e).

Obwohl die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur des Farbstoffs 24e nur größenordnungsmäßig angegeben werden kann, da die Tablettendicke nicht exakt bestimmt werden konnte, wirkt sich die Kettenverlängerung bei den Cyaninen mit Thiazolobenzthiazolheterocyclen durch eine bemerkenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit, verbunden mit einer deutlichen Verminderung der thermischen Aktivierungsenergie, aus. Bei Gegenüberstellung der polymeren Cyaninfarbstoffe 25a und 25e bei der Voraussetzung eines vergleichbaren Polykondensationsgrades, der nicht unbedingt vorliegen muß, wird wiederum ein umgekehrter Effekt beobachtet (s. Tabelle 39).

Ähnlich uneinheitlich ist das Bild bei den substituierten Farbstoffen. Es ist vorstellbar, daß durch die Einführung eines meso-ständigen Alkylrests in die Trimethinkette die Packungsdichte in der Elementarzelle herabgesetzt wird, was niedrigere Leitfähigkeitswerte zur Folge hätte. Diese Annahme kann anhand der vorliegenden Werte weder bekräftigt noch verworfen werden. In der Farbstoffserie 23 verursacht ein Methylsubstituent,

wieder bei Berücksichtigung der Kristallinität, eine Verbesserung, ein Ethylsubstituent eine Verringerung der Leitfähigkeit. Darüberhinaus bewirkt der Methylrest eine deutliche Verminderung der thermischen Aktivierungsenergie.

Anders verhält es sich in der Farbstoffreihe 24. Hier stellt man bei beiden Alkylsubstituenten sowohl eine Erhöhung der Leitfähigkeit als auch eine Verringerung der thermischen Aktivierungsenergie fest, wobei die Ethylgruppe zu größeren Verbesserungen der einzelnen Werte führt.

In der Gruppe der Polycyanine zeigt sich bei Alkylsubstitution eine genau umgekehrte Abhängigkeit, d.h. ein negativer Einfluß dieser Reste auf die Leitfähigkeitswerte.

Von einer meso-ständigen Phenylgruppe wurde dagegen ein positiver Effekt erwartet, da einerseits eine Rotverschiebung der λ_{max} -Werte darauf hindeutet und andererseits anzunehmen ist, daß die Wechselwirkung der einzelnen Moleküle aufgrund der aromatischen Gruppe erleichtert wird.

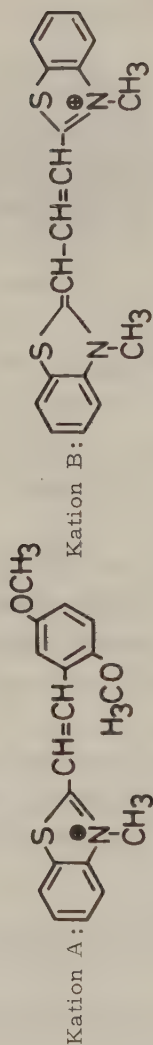
Diese Überlegung kann bei den oligomeren Farbstoffen bei Bezugnahme auf die thermischen Aktivierungsenergien bestätigt werden. Der entsprechende polymere, phenylsubstituierte Cyaninfarbstoff zeigt zumindest gegenüber den alkylsubstituierten Polycyaninen eine verminderte Aktivierungsenergie.

Diese einzelnen Befunde zusammenfassend muß allerdings gesagt werden, daß sich anhand der zur Verfügung stehenden Meßresultate keine signifikante Strukturabhängigkeit in der Klasse der Cyaninfarbstoffe mit ausreichender Sicherheit registrieren läßt.

3.6.1.3 Dunkelleitfähigkeit der Vinylene und Cyanine mit Triiodid- oder TCNQ-Anionen

Die λ_{max} -Werte der Verbindungen mit Mono- oder Triiodid- bzw. TCNQ-Anionen lassen den Schluß zu, daß es sich praktisch immer um das gleiche π -Elektronensystem handelt, das eine Ursache der elektrischen Leitfähigkeit darstellt. Trotzdem sind die Auswirkungen bei der Einführung von Triiodid- oder TCNQ-Anionen statt Monoiodidanionen in der Reihe

Tab. 40 Hauptabsorptionsmaxima und Leitfähigkeitswerte der oligomeren Vinylene und Cyanine mit Mono- oder Triiodid- bzw. TCNQ-Anionen



Verbindung	Kation	Anion	DMF $\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\sigma_{298K} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_o [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$E_A [\text{eV}]$
<u>16b</u>	A	I_3^-	358 438	4,25 4,23	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{+1}$	1,97
<u>26a</u>	A	I_3^-	352 434	4,09 4,05	$1,3 \cdot 10^{-11}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	1,05
<u>26b</u>	A	TCNQ ⁻	435 S 748	4,49 4,31	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,79
<u>22</u>	B	I_3^-	561	4,89	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,51
<u>27a</u>	B	I_3^-	560	5,16	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^0$	1,07
<u>27b</u>	B	TCNQ ⁻	560 748	5,14 4,80	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,83

des Vinylens 16b anders als in der Reihe des Trimethincyanins 22 (s. Tabelle 40).

In Übereinstimmung mit den oben zitierten japanischen Arbeiten ist der Übergang vom Mono- zum Triiodid bei 16b mit einer Leitfähigkeitserhöhung über etwa 4 Zehnerpotenzen und einer Verringerung der thermischen Aktivierungsenergie um ca. 0,9 eV gekoppelt. Der Einbau des radikalischen TCNQ-Anions bewirkt eine noch größere Verbesserung der Leitfähigkeit, um fast 6 Größenordnungen, bei einer erneuten Verminderung der thermischen Aktivierungsenergie.

Völlig anders ist dagegen die Situation ausgehend vom Trimethincyanin 22, das als Monoiodid vorliegt. Das entsprechende Triiodid 27a zeigt etwa die gleiche Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur, allerdings ist die thermische Aktivierungsenergie ungefähr verdoppelt. Dagegen erbringt der Austausch von Iodid gegen TCNQ-Anion eindeutig eine Verringerung der Leitfähigkeit von ca. 10^{-9} auf $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die thermische Aktivierungsenergie liegt wohl niedriger als die des Triiodids, erreicht aber die des Monoiodids nicht.

Zum Vergleich seien Meßresultate von E.B. Yagubskii et.al.¹⁰⁰⁾ angeführt, die bei einem 27b entsprechenden TCNQ-Salz, welches N-ständige Ethyl- statt Methylgruppen trägt, erhalten wurden. Die Leitfähigkeit der Größenordnung von $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ weist auf einen positiven Einfluß des TCNQ-Anions in dieser Substanzklasse hin. Die ermittelte thermische Aktivierungsenergie von 0,72 eV bedeutet allerdings auch hier eine Verschlechterung des Werts im Vergleich zum Monoiodid.

Insgesamt gesehen lassen sich die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen wie folgt interpretieren. Offenbar wird die Festkörperordnung bei dem Trimethincyanin 22 im Gegensatz zu dem Vinylen 16b durch den Einbau der sperrigen Anionen $\text{I}_3^{\ominus}$ oder $\text{TCNQ}^{\ominus}$ empfindlich gestört. Möglicherweise verursacht der große Platzbedarf dieser Anionen eine Herabsetzung der Packungsdichte in der Elementarzelle, wodurch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen beeinträchtigt wird. Zur Untermauerung dieses Befunds müßten wiederum röntgenstrukturanalytische Daten hinzugezogen werden, die jedoch infolge der geringen Kristallinität

der Systeme nur schwer zugänglich sind.

Die Leitfähigkeitsmessung der Verbindung 27c, dargestellt aus dem unsubstituierten Trimethincyanin 23a, einem Perchlorat, und Iod ergab einen $\sigma_{298\text{K}}$ -Wert von $1,2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei einer thermischen Aktivierungsenergie von 0,50 eV. Das zusätzlich eingebaute Iod bewirkt also eine Leitfähigkeitserhöhung von etwa 5 Größenordnungen und eine Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergie um ca. 1 eV, obwohl der λ_{max} -Wert gegenüber dem Perchlorat nicht zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Aufgrund dieser Übereinstimmung der λ_{max} -Werte kann nicht gesagt werden, ob es sich bei der Verbindung 27c um einen Donator-Akzeptor-Komplex handelt.

3.6.2 Photoleitfähigkeitsuntersuchungen*

Zur Erprobung der noch nicht beschriebenen Meßapparatur zur Untersuchung von photoelektrischen Effekten wurden vor allem die polymeren Cyaninfarbstoffe 25a-e verwendet.

3.6.2.1 Meßapparatur und Meßbedingungen

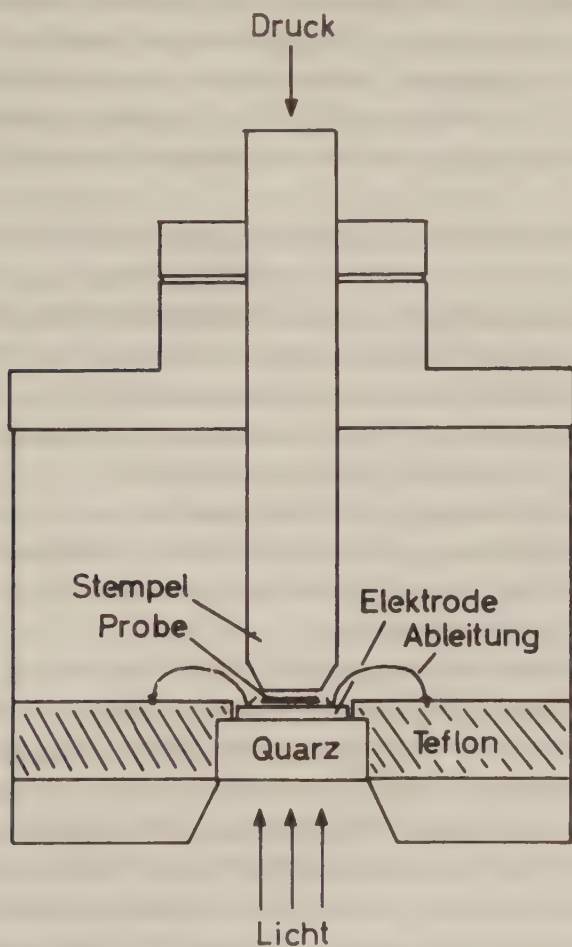
Die Meßapparatur, die gemeinsam mit H. Bischoff, G. Koßmehl, B. Lange und G. Manecke entwickelt wurde, ist in Abb. 8 schematisch vereinfacht dargestellt. Die Anordnung erlaubt die Vermessung von pulvrigen Substanzen oder auch Filmen ohne aufwendige Probenbereitung. Die Meßzelle ist als Surface-Zelle konzipiert, es ist jedoch auch denkbar, sie ohne große Veränderungen als Sandwich-Zelle einzusetzen.

Die Meßzelle selbst ist ein zylinderförmiges Gefäß, gefertigt aus vernickeltem Messing, durch deren Deckel ein Preßstempel führt. An der Unterseite der Zelle befindet sich ein Quarzfenster von 0,9 cm Dicke und 2,0 cm Durchmesser, durch das die Probe bestrahlt wird.

Auf dem Fenster liegt eine Quarzscheibe (Dicke ca. 1 mm, Durchmesser 2,1 cm), auf die als Elektroden ein Platinkamm aufgedampft ist (Raster-elektrode). Der Elektrodenabstand beträgt 0,5 mm.

* Die hier angeführten Ergebnisse wurden teilweise auf dem International Symposium On Macromolecules in Dublin¹⁰⁴⁾ vorgetragen.

Abb. 8 Vereinfachtes Schema der Meßzelle



Das Fenster sowie die Elektrodenscheibe sind in einen Teflonblock eingepaßt. Mit zwei Kupferspannen, die gleichzeitig als Elektrodenableitungen fungieren, wird die bedampfte Quarzscheibe fixiert.

Direkt neben der Elektrodenscheibe ist in den Teflonblock ein Thermoelement (Pt 100) zur Temperaturmessung eingelassen. Obwohl die Lage des Thermoelements aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten

von Teflon und Quarz nicht als ideal zu bezeichnen ist, konnten negative Auswirkungen während der Messungen nicht beobachtet werden, sieht man von einer etwas längeren Gleichgewichtseinstellung ab. Außerdem ist hierzu noch zu bemerken, daß der dadurch etwaig entstehende Fehler nicht stark ins Gewicht fallen wird, da die Temperatureinstellung infolge der Wärmeabstrahlung der Zelle nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5^{\circ}$ möglich ist.

Beheizt wird die Zelle durch vier in den Boden eingearbeitete Lötpatronen (50 W), die an einen Regelkreis geschlossen sind.

Die Kupferspangen sind genau wie die Ableitungen des Thermoelements mit an der Außenwand befestigten Buchsen verbunden. Die Leitungen innerhalb der Zelle sind durch Keramikperlen isoliert.

Außerdem ist die Zelle mit einem Absaugstutzen zum Anlegen eines Vakuums bzw. Einleiten eines Fremdgases versehen.

Sämtliche beweglichen oder an der Zelle angebrachten Teile wie Deckel, Stempel, Buchsen u.s.w. sind mit Vitilan- oder Teflonringen abgedichtet. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Zelle bis zu einem Druck von etwa 10^{-3} mbar zu evakuieren.

Zwischen Lichtquelle und Quarzfenster können Graufilter zur Schwächung der Lichtintensität und/oder Interferenzfilter bestimmter Wellenlänge (404 bis 769 nm) sowie ein Reflexionswärmeschutzfilter geschaltet werden.

Als Lichtquelle stehen zwei verschiedene Lampen zur Verfügung. Entweder eine Xenonhochdrucklampe (Osram XBO 150 W) oder eine Metallhalogenhochdrucklampe (Osram HMI 575 W). Obwohl bei der letztgenannten Lampe ein großer Teil der Strahlung durch Streuung verloren geht, ist die an der Probe gemessene Lichtintensität größer und die photoelektrischen Effekte deutlicher als im Fall der Xenonlampe, so daß bei den Untersuchungen nur diese zum Einsatz kam.

Das entsprechende Lampengehäuse mit Zündvorrichtung (QGX 505 F) sowie das Vorschaltgerät (QGX 505 B) stammen von der Firma Philips.

Zur Bestimmung des Stroms durch die Probe wurde eine definierte Gleichspannung an die Elektroden gelegt. Als Konstant-Spannungsgeber wurden hierzu Philips-Geräte benutzt und zwar im Bereich von 0,5 bis

30 V das PE 1512 und oberhalb 30 bis 500 V das PE 1532.

An dem in Reihe geschalteten Strommeßgerät konnte der Spannungsabfall an den Elektroden abgelesen werden, wozu das Keithley-Instrument 616 diente, welches aufgrund seines großen Innerwiderstands die Ermittlung von Stromstärken bis zu 10^{-15} A zuließ.

Üblicherweise wurde der Meßstrom über den Analogausgang des Geräts auf einer Mehrkanalschreiber (W+W Electronic Modell 314 der Firma Kontron) gegeben und aufgezeichnet. Parallel wurde auf einem weiteren Kanal die Temperatur registriert.

Über den Absaugstutzen ist die Meßzelle mit dem Pumpstand PD 30 L (Leybold-Heraeus) sowie einem Stickstoffreservoir verbunden.

Die Bestimmung der Lichtintensität erfolgte über die Messung der Thermospannung mit der Thermosäule CA 1 sowie dem Spiegelgalvanometer AL 4 Microva der Firma Kipp & Zonen. Gemessen wurde die Strahlungsintensität nach Durchtritt des Lichts durch die substanzfreie Elektrode.

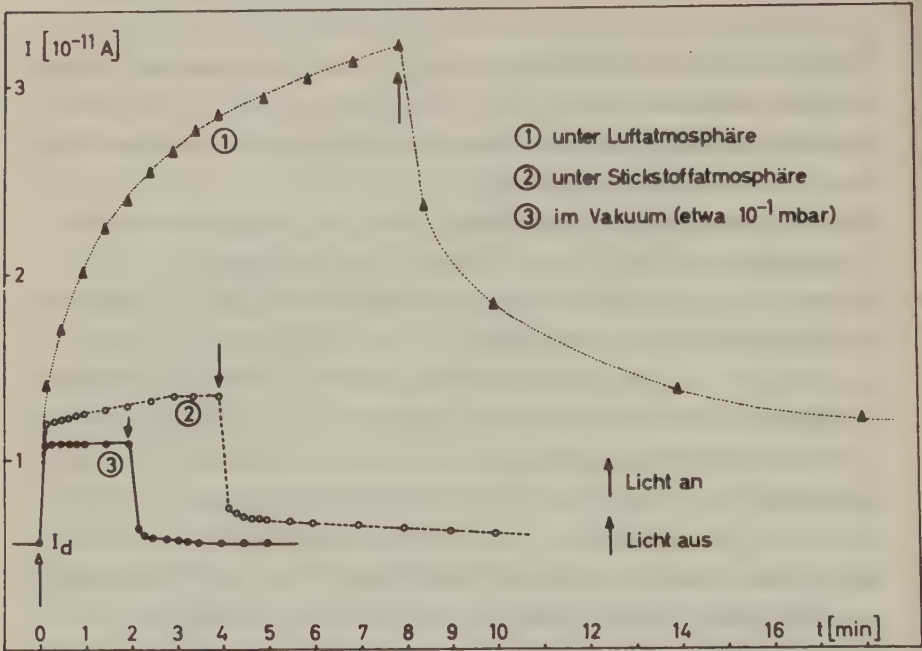
Die Beschickung der Meßzelle bei pulvrigen Substanzen war folgendermaßen: Die gut getrockneten Proben wurden auf der Quarzscheibe so verteilt, daß das gesamte Rastermuster gleichmäßig von Substanz bedeckt war. Zur Isolierung vom Preßstempel wurden eine Teflonscheibe sowie einige Glimmerplättchen auf die Probe gelegt. Danach wurde die Zelle evakuiert und mit Stickstoff gespült. Dieser Vorgang wurde einige Male wiederholt. Daran anschließend wurde die Probensubstanz von dem Stempel mit einem auf die Probe wirkenden Druck von ca. 65 kp/cm^2 auf die Quarzscheibe gedrückt, wodurch ein vollständiger Kontakt mit den Elektroden gewährleistet war. Dann wurde die Probe mindestens 12 Stunden bei etwa 100°C ausgeheizt. Während der nachfolgenden Messungen blieben Druck und Vakuum (im allgemeinen ca. 10^{-2} mbar) bestehen.

Soweit es sich bei den Proben um Filme handelt, erübrigt sich das Anlegen des Standarddrucks.

Vorversuche zeigten, daß die Messungen unbedingt im Vakuum durchgeführt werden müssen, da sonst die Einstell- und Abklingzeiten des Photostroms bedeutend länger sind. Außerdem erreicht der stationäre Pho-

tostrom erheblich höhere Werte (s. Abb. 9). Diese Effekte sind sicherlich auf absorbierten Sauerstoff zurückzuführen.

Abb. 9 Einstellkurven des Photostroms



Der oben erwähnte Einsatz der Meßapparatur als Sandwich-Zelle wird noch erprobt. Hierbei werden vollverspiegelte, lichtdurchlässige Quarzscheiben eingesetzt. Die beiden Kupferspannen werden kurzgeschlossen und der Preßstempel wird nicht mehr von der Probe abisoliert, so daß er selbst zur Elektrode wird. Dementsprechend wird die Spannung an die Kupferspannen und den Stempel gelegt.

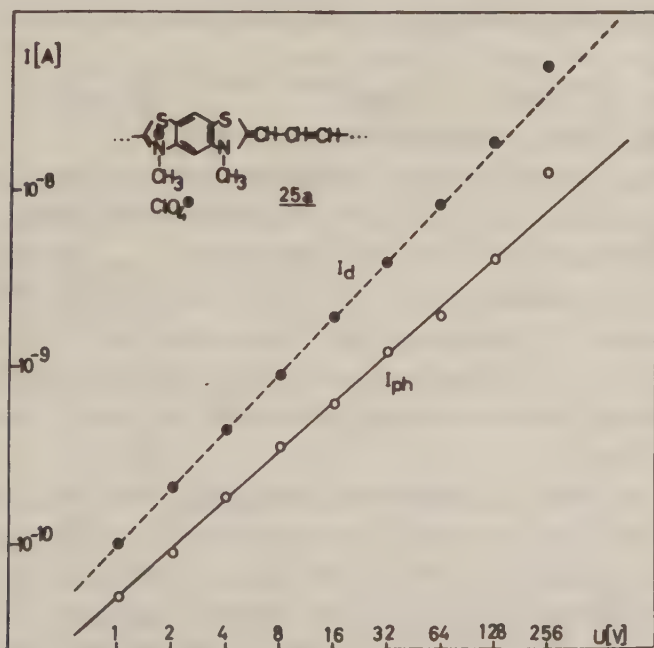
Die Reproduzierbarkeit bei wiederholter Beschickung der Zelle mit der gleichen Probensubstanz unter den angegebenen Bedingungen (Vakuum, Druck) ist mit Abweichungen von maximal 10 bis 20 % beim gemessenen Strom gegeben.

3.6.2.2 Spannungsabhängigkeit des Photostroms

Von sämtlichen Polycyaninen (25a-e) wurden Strom-Spannungs-Charakteristiken aufgenommen. Hierbei wurde bei einer konstanten Temperatur und einer vorgegebenen Spannung der Dunkelstrom I_d gemessen. Danach wurde die Probe so lange mit weißem Licht bestrahlt, bis sich ein konstanter Strom einstellte. Nach Abschalten des Lichts wurde bis zum Erreichen des Dunkelstroms gewartet und die Messung wiederholt, wobei im Ohm'schen Bereich immer identische Werte erhalten wurden.

Diese Messungen erbrachten, daß alle polymeren Farbstoffe bis mindestens 100 V, entsprechend einer Feldstärke von 2000 V/cm, dem Ohm'schen Gesetz gehorchen. In Abb. 10 ist die Spannungsabhängigkeit des Photostroms I_{ph} und auch des Dunkelstroms bei 100°C am Beispiel des Farbstoffs 25a dargestellt.

Abb. 10 Strom-Spannungs-Charakteristik des Polymeren 25a



Unter dem Photostrom wird generell die Differenz des gemessenen stationären Stroms bei Bestrahlung der Probe und dem Dunkelstrom verstanden:

$$I_{\text{Bestrahlung}} = I_d + I_{ph}$$

Der Photostrom kann daher bei wenig ausgeprägten Photoeffekten geringere Werte als der Dunkelstrom annehmen, wie auch in dem vorgestellten Beispiel.

3.6.2.3 Temperaturabhängigkeit des Photostroms

Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des Photostroms erlaubt die Bestimmung der optischen Aktivierungsenergie $E_{A(\text{opt})}$, da analog zur Dunkelleitfähigkeit gilt:

$$\sigma_{ph(T)} = \sigma_{ph(o)} \cdot \exp(-E_{A(\text{opt})} / 2 \cdot kT)$$

Dadurch, daß einige geometrische Parameter nicht bekannt sind, läßt sich die spezifische Photoleitfähigkeit σ_{ph} nicht berechnen. Aufgrund der Proportionalität von σ_{ph} und I_{ph} kann jedoch aus der linearisierten Beziehung

$$\log I_{ph(T)} = -E_{A(\text{opt})} \cdot \log e / 2 \cdot kT + \log I_{ph(o)}$$

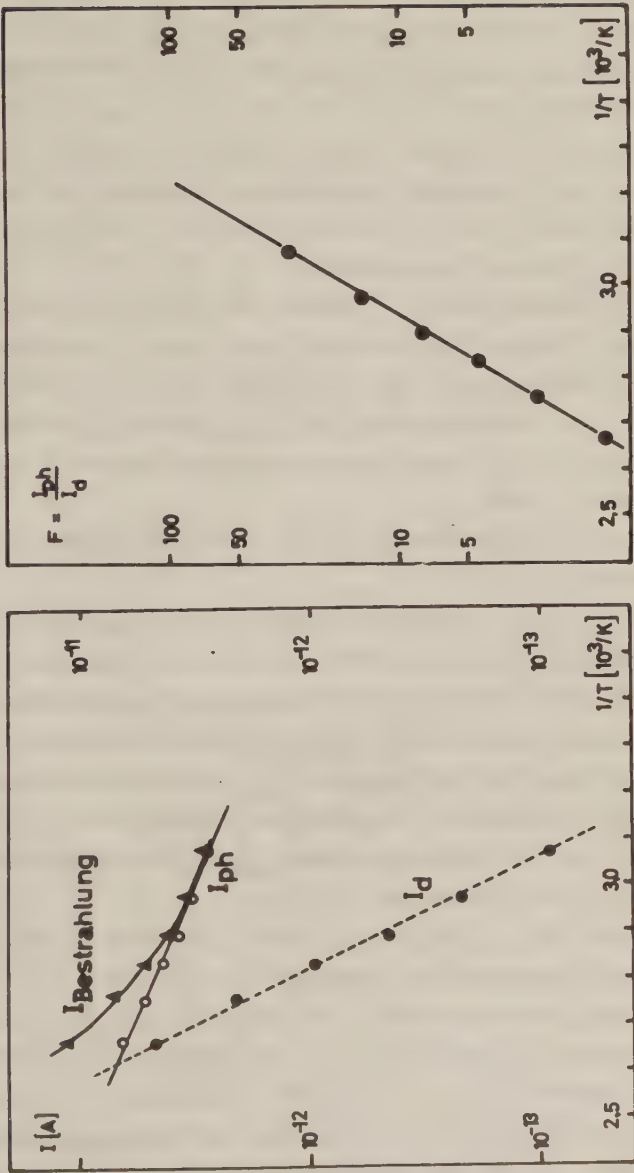
die optische Aktivierungsenergie erhalten werden.

Die Messungen wurden wie bei den Strom-Spannungs-Charakteristiken vollzogen, so daß gleichzeitig aus den ermittelten Dunkelströmen auf gleiche Weise die thermische Aktivierungsenergie $E_{A(\text{th})}$ gewonnen werden konnte. Als Spannung wurde dabei 1 V gewählt. Von etwa 100°C ausgehend wurden in Richtung abnehmender Temperatur ($\Delta T \sim 10^\circ$) mindestens 5 I_{ph}/T - bzw. I_d/T -Wertepaare registriert. Die Gleichgewichtseinstellung, angezeigt durch einen konstanten Dunkelstrom, dauerte dabei wenigstens 1 Stunde.

Auf diese Art wurden die polymeren Cyanine 25a-e sowie das oligomere Trimethincyanin 23a untersucht. Anhand eines Beispiels (25b) ist die Temperaturabhängigkeit in Abb. 11 exemplarisch veranschaulicht.

Interessant ist dabei die Tatsache, daß der Logarithmus des gemessenen Stroms bei Bestrahlung nicht linear von der reziproken Temperatur abhängt. Der Kurvenverlauf erinnert an den Effekt der Eigen- und Fremd-

Abb. 11 Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und Photostroms am Beispiel des Polycyanins 25b



leitfähigkeit und kann auf vergleichbare Weise interpretiert werden. Bei hohen Temperaturen ist die thermische Anregung der Ladungsträger stärker als die optische. Das zeigt sich darin, daß die Tangente des oberen Abschnitts dieser Kurve etwa die gleiche Steigung aufweist wie die der $\log I_d (1/T)$ -Geraden. Dagegen spielt bei niedrigeren Temperaturen die thermische gegenüber der optischen Aktivierung nur eine untergeordnete Rolle, so daß der untere Kurvenverlauf immer mehr mit der $I_{ph} (1/T)$ -Funktion übereinstimmt.

Zur Bestimmung des I_{ph}/I_d -Faktors bei Zimmertemperatur (F_{298K}) war es in vielen Fällen notwendig, $\log F$ gegen $1/T$ aufzutragen bzw. die lineare Ausgleichsfunktion zu berechnen, um auf $T = 298 K$ zu extrapolieren. Die direkte Ermittlung von F_{298K} scheiterte oftmals an den zu geringen Dunkelströmen, die nicht mehr mit genügender Sicherheit meßbar waren (s. Abb. 11).

In Tabelle 41 sind die Ergebnisse von allen untersuchten Cyaninfarbstoffen zusammengefaßt.

Ohne Ausnahme ist hierbei zu erkennen, daß die optischen Aktivierungsenergien durchweg niedrigere Werte besitzen als die thermischen.

Die Substitution oder auch eine Verlängerung der Methinkette bewirkt eine deutliche Erniedrigung der optischen Aktivierungsenergie, begleitet von einer kräftigen Erhöhung der I_{ph}/I_d -Faktoren, obwohl die Photoleitfähigkeit (proportional zum angegebenen Photostrom) im Fall von 25d und 25e etwas vermindert gegenüber 25a ist, was offenbar eine Folge der geringeren Festkörperordnung ist.

Im Kapitel 3.6.1.2 sind für die gleichen polymeren Farbstoffe thermische Aktivierungsenergien der Dunkelleitfähigkeit angegeben, die in der Sandwich-Zelle bestimmt wurden. Im Gegensatz zu diesen beruhen die hier beschriebenen thermischen Aktivierungsenergien auf reine Oberflächeneffekte (Surface-Zelle), wodurch die Abweichungen nicht unerklärlich sind. Bemerkenswert ist der parallele Gang bei beiden Untersuchungsmethoden in den Werten der thermischen Aktivierungsenergien bei Strukturvariation. Dieses Ergebnis kann durchaus als Bestätigung der korrekten Funktionsfähigkeit der neu entwickelten Zelle mit angeführt werden.

Tab. 41 Thermische und optische Aktivierungsenergien sowie Dunkel- und Photoströme bei Zimmertemperatur einiger Cyaninfarbstoffe (gemessen bei 1 V mit weißem Licht der Intensität 102 W/m^2)

Verbindung	Kurzbezeichnung	I_d 298 K [A]	I_{ph} 298 K [A]	$E_{A(th)}$ [eV]	$E_{A(opt)}$ [eV]	F 298 K
<u>23a</u>	$BT_m = CH-CH=CH-T_m^{\oplus} B_m$	$6,1 \cdot 10^{-14}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	1,69	0,62	$3,2 \cdot 10^3$
<u>25a</u>	$\dots -T_m^{\oplus} BT_m = CH-CH=CH-\dots$	$3,1 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-13}$	1,58	1,12	2,4
<u>25b</u>	$\dots -T_m^{\oplus} BT_m = CH-C(CH_3)=CH-\dots$	$5,7 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	1,70	0,34	$2,7 \cdot 10^2$
<u>25c</u>	$\dots -T_m^{\oplus} BT_m = CH-C(C_2H_5)=CH-\dots$	$5,6 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	1,77	0,41	$2,0 \cdot 10^2$
<u>25d</u>	$\dots -T_m^{\oplus} BT_m = CH-C(C_6H_5)=CH-\dots$	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	1,66	0,45	$1,3 \cdot 10^2$
<u>25e</u>	$\dots -T_m^{\oplus} BT_m = CH(-CH=CH)_2-\dots$	$6,2 \cdot 10^{-16}$	$9,9 \cdot 10^{-14}$	1,77	0,57	$1,6 \cdot 10^2$

Der ausgeprägte Photoeffekt bei dem unsubstituierten Modellfarbstoff 23a ($F_{298K} = 3 \cdot 10^3$) läßt bei den anderen noch nicht vermessenen, substituierten Farbstoffen der Reihe 23 weitere Verbesserungen der Faktoren erwarten.

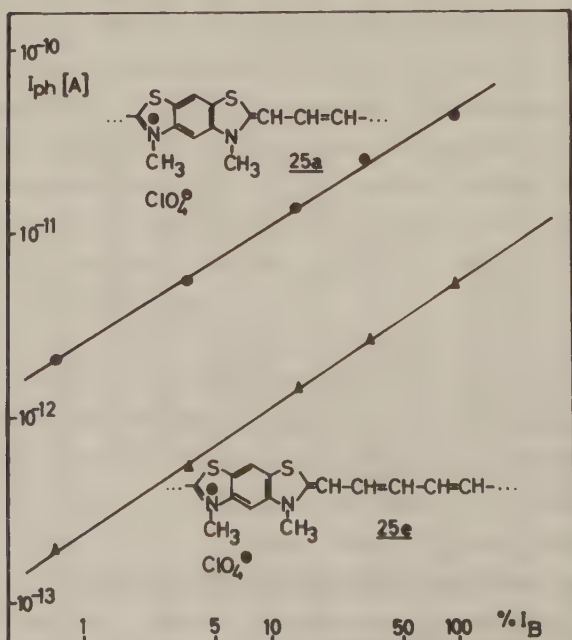
3.6.2.4 Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität

Die Intensitätsabhängigkeit des Photostroms wurde bei allen polymeren Cyaninen (25a-e) sowohl bei weißem als auch monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge studiert. Zur Intensitätsverminderung standen drei Graufilter zur Verfügung und zwar mit 50, 12 und 3 % Durchlässigkeit. Es wurde immer eine gute Übereinstimmung mit der Relation:

$$I_{ph} \sim I_B^Y$$

beobachtet, wie es bei Benutzung von weißem Licht in Abb. 12 gezeigt ist.

Abb. 12 Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bei den polymeren Cyaninen 25a und 25e (bei 10 V und 30°C)



Die γ -Werte bei weißem Licht liegen zwischen 0,58 und 0,70.

Die Verwendung von monochromatischem Licht erbrachte γ -Werte der gleichen Größenordnung, wobei einzelne γ -Werte vom Mittelwert über das gesamte sichtbare Spektrum bis zu 15% abweichen.

Eine Beziehung zwischen γ und der Wellenlänge konnte dabei nicht erkannt werden.

3.6.2.5 Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms

Mit Hilfe von 24 Interferenzfiltern von 404 bis 769 nm konnte der Photostrom praktisch über das gesamte sichtbare Spektrum gemessen werden. Bei konstanter Temperatur (30°C) und konstanter Feldstärke (200 V/cm) wurden von den Polycyaninen 25a-e die Aktionsspektren registriert. Die Interferenzfilter verminderten die Lichtintensität erheblich, so daß bei jeder verfügbaren Wellenlänge der Photostrom mehrere Male bestimmt werden mußte, um einen Mittelwert von ausreichender Sicherheit zu erhalten. Nach jeder Messung wurde wieder das Erreichen des ursprünglichen Dunkelstroms abgewartet.

Da die Lichtdurchlässigkeit der einzelnen Filter verschieden groß ist, war eine Korrektur der ermittelten Photoströme notwendig. Die gemessenen Photoströme wurden daher auf die mittlere Lichtintensität über alle verwendeten Wellenlängen umgerechnet. Hierzu wurde folgende Formel benutzt:

$$\log I_{ph(\lambda)} = \gamma \cdot (\log I_{B(m)} - \log I_{B(\lambda)}) + \log I_{ph(\lambda)}^*$$

Dabei bedeuten

$I_{ph(\lambda)}$: korrigierter Photostrom bei der Wellenlänge λ

$I_{ph(\lambda)}^*$: gemessener Photostrom bei der Wellenlänge λ

$I_{B(m)}$: mittlere Lichtintensität über alle Wellenlängen

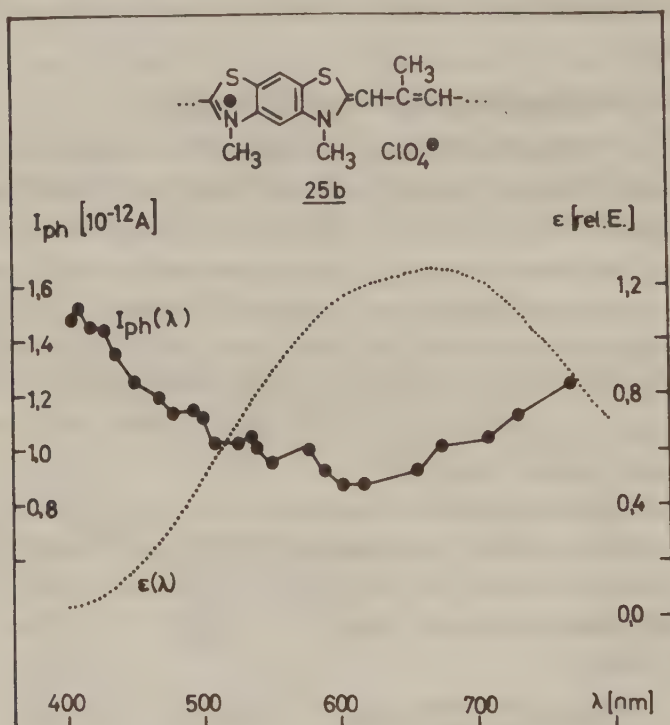
$I_{B(\lambda)}$: Lichtintensität bei der Wellenlänge λ

γ : Mittelwert aller γ -Werte über das gesamte sichtbare Spektrum

Die sich nach dieser Korrektur ergebenden Aktionsspektren der polymeren Cyanine zeigen untereinander eine große Ähnlichkeit. Stellvertretend für alle sind die Aktionsspektren von zwei Polycyaninen gemeinsam mit den

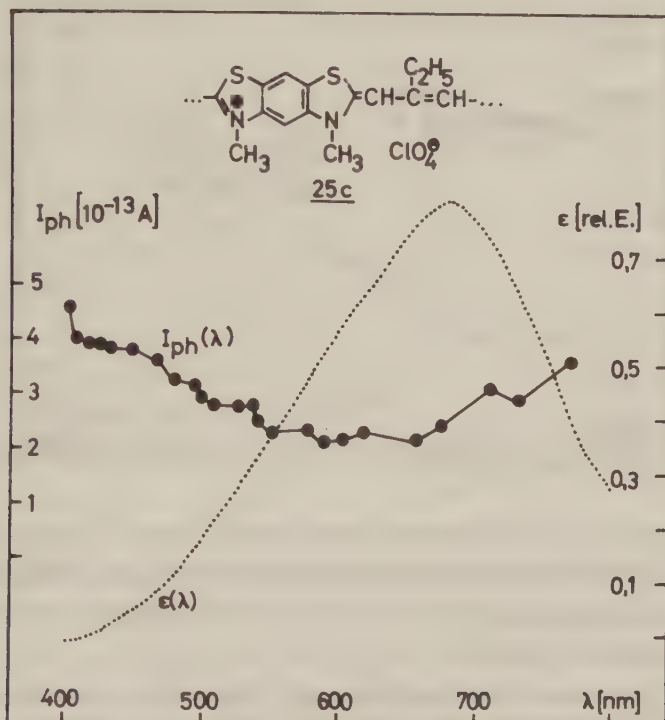
mit den Absorptionsspektren in den Abb. 13a und 13b graphisch wieder-
gegeben.

Abb. 13a Aktions- und Absorptionsspektrum (aufgenommen in KBr)
des polymeren Cyaninfarbstoffs 25b



Auf den ersten Blick ist keine deutliche Beziehung zwischen dem Verlauf der Absorption und dem des Photostroms erkennbar. Auffällig sind jedoch die breiten Minima der Aktionsspektren im Bereich der Absorptionsmaxima. Solche reversen Kurven sind bereits in mehreren Fällen beobachtet worden¹⁵⁾ und werden als antibatistische Aktionsspektren bezeichnet. In der Literatur sind darüberhinaus auch Beispiele beschrieben, bei denen keine Korrelation zwischen Absorptions- und Aktionsspektren existieren. Als Ursachen solcher Antikorrelationen wird unter anderem eine zu niedrige Feldstärke (<20 kV/cm) oder, speziell bei Farbstoffen, die

Abb. 13b Aktions- und Absorptionsspektrum (aufgenommen in KBr) des Polycyanins 25c



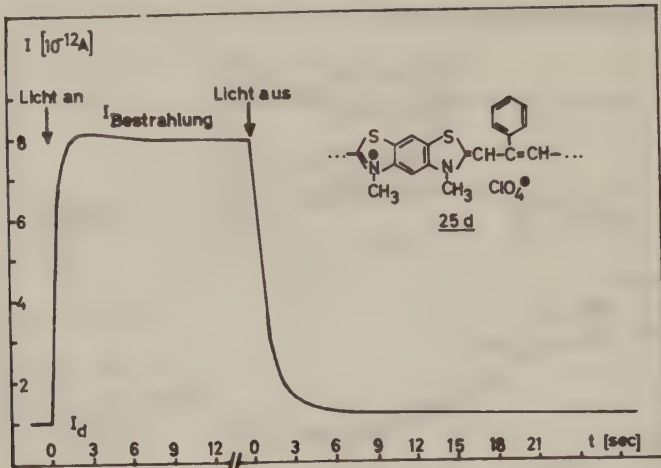
Bestrahlung der Probe von der Seite der Elektrode genannt¹⁵⁾. Beide der erwähnten Gründe können in den vorliegenden Fällen zum Tragen kommen. Daher sind in der Zukunft zumindest erneute Untersuchungen bei erheblich höheren Feldstärken geplant.

3.6.2.6 Zeitabhängigkeit des Photostroms

In der Abb. 14 ist die Stromänderung während einer Belichtungsphase in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel des polymeren Farbstoffs 25d dargestellt. Bei den übrigen Polycyaninen wurden vergleichbare Stromverläufe aufgezeichnet.

Nach Durchlaufen eines nur wenig ausgeprägten Maximums erreicht der

Abb. 14 Zeitliche Änderung des Stroms während einer Bestrahlungsphase beim Polycyanin 25d (50°C , 10V, $14,5 \text{ W/m}^2$)



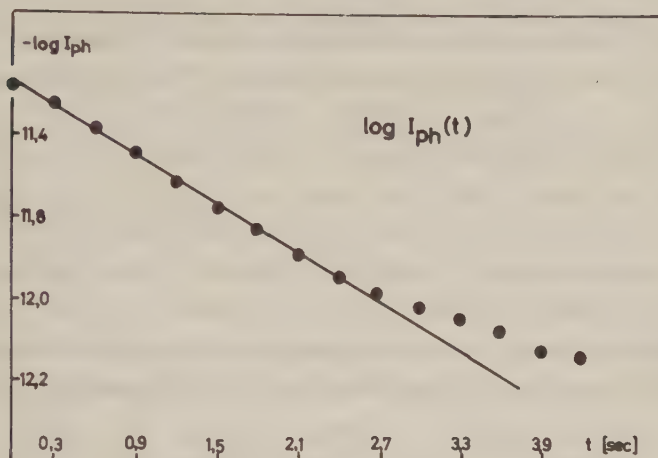
Strom nach etwa 10 Sekunden Bestrahlungsdauer seinen konstanten Endwert. Das Maximum kann damit interpretiert werden, das einige der angeregten Ladungsträger vor dem Erreichen der Elektrode von Haftstellen eingefangen werden.

Innerhalb der ersten 3 bis 5 Sekunden nach Abschalten des Lichts, verringert sich der Photostrom bei allen Polycyaninen um mehr als 90% und ist nach etwa 60 Sekunden vollständig abgeklungen.

Der erste Abschnitt dieser Abklingkurven läßt sich als Zeitgesetz 1. Ordnung graphisch auftragen, was wiederum am Beispiel des polymeren Farbstoffs 25d in der Abb. 15 gezeigt ist.

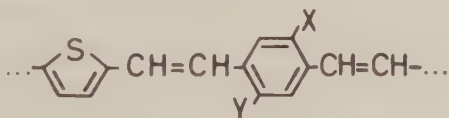
Die qualitative Beobachtung, daß die Einstell- und Abklingzeiten des Photostroms mit steigender Temperatur zunehmen, steht im Einklang mit den erwarteten Ladungsträgerbeweglichkeiten, da abnehmende Beweglichkeiten der Ladungsträger bei Erhöhung der Temperatur als Merkmal des Bändermodells bzw. des Hüpf-Prozesses gelten.

Abb. 15 Abklingkurve des Photostroms als Zeitgesetz 1. Ordnung
(dargestellt am Beispiel des polymeren Cyaninfarbstoffs 25d)



3.6.3 Photoleitfähigkeitsuntersuchungen an einigen polymeren Vinylenen

Unter den in den Kapiteln 3.6.2.1 bzw. 3.6.2.3 beschriebenen Meßbedingungen wurde die Temperaturabhängigkeit des Dunkel- und des Photostroms bei den folgenden drei Polyvinylenen untersucht:



- A³⁷⁾ X- = Y- : -H
B⁵⁶⁾ X- = Y- : -OCH₃
C⁵⁷⁾ X- : -H, Y- : -OC₁₆H₃₃

Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 42 zusammengefaßt.

Obwohl die Photoeffekte bei A und besonders bei B doch recht beeindruckend sind, ist eine mögliche technische Anwendung dieser Polymeren sehr fraglich, da diese Substanzen einen gravierenden Nachteil zeigen. Abgesehen von dem Polymeren C dauert es einige Stunden, bis sich der

Tab. 42 Thermische und optische Aktivierungsenergien sowie Dunkel- und Photoströme bei Zimmertemperatur einiger Polyvinylene (gemessen bei 1 V mit weißem Licht der Intensität 102 W/m^2)

Polymeres	$I_d \text{ 298 K}$ [A]	$I_{ph} \text{ 298 K}$ [A]	$E_{A(th)}$ [eV]	$E_{A(opt)}$ [eV]	$F \text{ 298 K}$
<u>A</u>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	1,04	0,16	$3,5 \cdot 10^2$
<u>B</u>	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1,34	0,27	$7,6 \cdot 10^4$
<u>C</u>	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$	2,34	1,84	0,4

stationäre Photostrom einstellt; dementsprechend sind die Abklingzeiten des Photostroms in der Größenordnung von etwa 10 Stunden bis zu einem Tag.

4. Experimenteller Teil

Zur spektroskopischen Charakterisierung der dargestellten Verbindungen und Polymeren wurde im IR-Bereich ein Perkin-Elmer-257-Spektrometer eingesetzt, wobei alle Substanzen als KBr-Preßlinge vermessen wurden. Bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde das 100 MHz-Gerät XL-100 der Firma Varian verwendet. Die massenspektroskopischen Daten wurden mit einem Varian-MAT-Massenspektrometer vom Typ CH-5-DF bzw. 711 bei folgenden allgemeinen Bedingungen erhalten: Ionenenergie 70-80 eV, Emission 300 μA , Ionenquellentemperatur 180°C, Auflösungsvermögen 2000 (10% rel. Tal), Direktverdampfung. Die Registrierung im allgemeinen über das Spectrosystem MS 100; Datenausgabe als Massenliste bzw. Plotterspektrum. Die Hochauflösungsexperimente wurden bei einer Auflösung von ca. 15000 (Datensystemregistrierung) bzw. von ca. 30000 (peak-match-Methode) durchgeführt. Die Intensitätsangaben der Massen sind Relativwerte - bezogen auf den Basispeak (% B). Die Metastabilen Spektren (DADI-Methode¹⁰⁵) wurden am CH-5-DF erhalten. Die Elektronenspektren in DMF sind zumeist mit einem Beckman Acta-M VI-Spektrometer, teilweise aber auch mit einem Beckman DK-2A-Gerät aufgenommen. Zur Aufnahme der KBr-Preßlinge diente ebenfalls das DK 2A-Spektrometer der Firma Beckman. Bei der Datenangabe bedeutet (S) = Schulter.

Die Elementaranalysen wurden zum größten Teil im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der F.U. Berlin erstellt. Die Iodbestimmungen wurden von der Firma R. Glier ausgeführt.

Die Schmelz- oder Erweichungs- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Kofler-Mikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

4.1 Synthese der Methylverbindungen

2,3,6-Trimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (2b)

2,10 g (5,8 mmol) 2a wurden gerade in siedendem Wasser gelöst und in der Hitze mit einer kalt gesättigten, wässrigen NaClO_4 -Lösung so lange versetzt, bis eine erneute Zugabe von Perchloratlösung keine weitere Fällung bewirkte. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, aus Wasser umkristallisiert und i. Vak. bei 80°C über P_2O_5 getrocknet. Soweit die Lösung beim Umkristallisieren nicht farblos war, wurde Aktivkohle zugesetzt. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. $303\text{--}305^\circ\text{C}$. Ausb.: 1,62 g (85 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 268 nm ($\log \epsilon = 4,36$), 319 (3,75), 365 (3,81), 544 (S) (3,37) und 575 (3,71).

MS: m/e 235 (M-ClO_4)⁺(6), 234,0285 (Ber. 234,0289) (M-HClO_4)⁺ ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$)(30), 233 (M-1-HClO_4)⁺(14), 220 ($\text{M-ClO}_4\text{-CH}_3$)⁺(8), 219 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3$)⁺(18), 206 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_2\text{N}$)⁺(3), 193 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$)⁺(4), 192 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-HCN}$)⁺(5), 179 ($\text{M-ClO}_4\text{-CH}_3\text{-CH}_3\text{CN}$)⁺(5), 178 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-CH}_3\text{CN}$)⁺(5), 175 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-CS}$)⁺(14), 148 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-HCN-CS}$)⁺(2), 121 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-2HCN-CS}$)⁺(5), 104 ($\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3\text{-HCN-2CS}$)⁺(2).

NMR (DMSO-d_6): $\tau = 7,09$ (s; 3-H, C- CH_3); 6,79 (s; 3-H, C- CH_3); 5,72 (s; 3-H, N- CH_3); 1,19 (s; 1-H, arom.H); 1,05 (s; 1-H, arom.H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (334,8)

Ber. C 39,46 H 3,31 N 8,37 S 19,15 Cl 10,59

Gef. C 39,31 H 3,26 N 8,30 S 19,52 Cl 10,85

2,3,5,6-Tetramethylthiazoliumo[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (3b)

Das nach der Vorschrift von O. Neunhoeffer und G. Barnikow⁶³⁾ aus einem Ätherextrakt gewonnene Rohprodukt von 1 muß, wie im folgenden beschrieben, äußerst sorgfältig gereinigt werden, damit die Diquaternierung zu 3b erfolgreich verläuft.

Reinigung von 1:

Das Rohprodukt von 1 wurde mindestens 24 Stunden über KOH bei 50 bis 60°C i. Vak. getrocknet, bis keinerlei Spuren von Essigsäure mehr am

Geruch festzustellen waren. Die Temperatur sollte 60°C dabei nicht übersteigen, da je nach Reinheitsgrad sonst eine Sublimation eintreten kann.

Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt bei ca. 10^{-2} bis 10^{-1} mbar und $100\text{-}110^{\circ}\text{C}$ sublimiert, wobei sich eine Sublimation durch eine Aktivkohleschicht als günstig erwies. Die Sublimation ist generell bei der Darstellung von 1 von Vorteil, da dadurch die Ausbeute an 1 verbessert wird⁶⁸⁾.

Das sublimierte Produkt sollte höchstens noch gelblich gefärbt sein. Bei kräftigerer Gelbfärbung ist es zweckmäßig, die Sublimation zu wiederholen.

Daran anschließend wurde das Sublimat ein bis zweimal aus Aceton umkristallisiert. Da infolge der guten Acetonlöslichkeit von 1 relativ viel in den Mutterlaugen verbleibt, ist es empfehlenswert, die Mutterlaugen einzudampfen und die Rückstände erneut zu sublimieren.

Obwohl das so gereinigte Produkt bereits analysenrein vorliegt, erwies es sich als notwendig, es noch zusätzlich aus Petroläther umzukristallisieren. Bei Verzicht auf diesen letzten Reinigungsgang führte die Quaternierungsreaktion zu 3b in einigen Fällen nicht zum Ziel.

Anzumerken sei noch, daß der Versuchsansatz bei der Diquaternierung die Menge von 10 mmol 1 nicht übersteigen soll, da sonst ebenfalls die Bildung von 3b nicht immer gewährleistet ist.

Quaternierungsreaktion:

1,00 g (4,5 mmol) 1 wurden aufgeschmolzen. In die Schmelze wurden 6 ml (63,5 mmol) Dimethylsulfat schnell hinzugegeben und das Reaktionsgemisch sofort mit etwa dem gleichen Volumen Wasser aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wurde mit 60proz. HClO_4 -Lösung versetzt, bis die Fällung vollständig war. Der gelblich, rötlich oder auch bläulich gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt, aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Weiße bis schwach gelbliche Kristalle, die bis 330°C nicht schmelzen. Ausb.: 1,25 g (61 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 262 nm ($\log \epsilon = 4,02$), 367 (3,72) und 603 (3,31).

MS: m/e 250 (M-2ClO₄)⁺(11), 249 (M-HClO₄-ClO₄)⁺(15), 248,0448 (Ber. 248,0440) (M-2HClO₄)⁺(C₁₂H₁₂N₂S₂) (100), 247 (M-1-2HClO₄)⁺(15), 233 (M-2HClO₄-CH₃)⁺(81), 218 (M-2HClO₄-2CH₃)⁺(21), 189 (M-2HClO₄-CH₃-CS)⁺(13), 174 (M-2HClO₄-2CH₃-CS)⁺(7), 124 (M-2HClO₄)²⁺(24).

NMR (DMSO-d₆): τ = 6,72 (s; 6-H, C-CH₃); 5,64 (s; 6-H, N-CH₃); 0,81 (s; 1-H, arom.H); 0,60 (s; 1-H, arom.H).

C₁₂H₁₄Cl₂N₂O₈S₂ (449,3)

Ber. C 32,08 H 3,14 N 6,24 S 14,27 Cl 15,78

Gef. C 32,37 H 3,28 N 6,07 S 14,30 Cl 16,05

2,3-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat (5b)

4,00 g (13,7 mmol) 5a wurden wie bei 2b beschrieben mit NaClO₄-Lösung umgefällt. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 126-127°C (Lit.^{106,107}; 124-126°C). Ausb.: 3,50 g (97% d.Th.).

2,3-Dimethylbenzthiazolium-triiodid (5d)

296 mg (1mmol) 5a wurden in ca. 40 ml Ethanol gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 254 mg (1 mmol) Iod in 10 ml Ethanol versetzt. Der in der Hitze auftretende Niederschlag wurde durch Zugabe von weiterem Ethanol gelöst. Nach dem Abkühlen wurde der angefallene, kristalline Niederschlag abfiltriert und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Braune Nadeln vom Zersetzungspunkt 155-156°C. Ausb.: 450 mg (83% d.Th.).

C₉H₁₀I₃NS (545,0)

Ber. C 19,84 H 1,85 N 2,57 S 5,88

Gef. C 19,82 H 1,83 N 2,50 S 5,77

4.2 Synthese der oligomeren und polymeren Vinylene

4.2.1 Synthese der oligomeren Vinylene mit Thiazolo[4,5-f]benzthiazol- oder Benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

Es wurden jeweils 2 mmol 1 mit 4 mmol Monoaldehyd (6a-e) bzw. 5 mmol 4 mit 2 mmol Dialdehyd (8a-c) sowie 5,00 g (ca. 22 mmol) Benzoessäureanhydrid (BSA) in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Die erkalteten Schmelzen wurden gegebenenfalls zermört, mit Aceton aufgenommen und abfiltriert. Bei den Verbindungen 7d, 9b und 9c wurden aufgrund der guten Löslichkeit in Aceton die Schmelzen in Äther aufgenommen. Die erhaltenen Rückstände wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung ausgekocht, abfiltriert und mit Aceton bzw. Äther gewaschen.

Die Reinigung der Rohprodukte siehe unten.

Tab. 43 Synthese der oligomeren Vinylene 7a-e und 9a-c

Verbindung	Methylver- bindung	Aldehyd bzw. Dialdehyd	Rohausbeute
<u>7a</u>	440 mg <u>1</u>	424 mg <u>6a</u>	582 mg (73 % d.Th.)
<u>7b</u>	440 mg <u>1</u>	664 mg <u>6b</u>	1020 mg (99 % d.Th.)
<u>7c</u>	440 mg <u>1</u>	448 mg <u>6c</u>	614 mg (75 % d.Th.)
<u>7d</u>	440 mg <u>1</u>	748 mg <u>6d</u>	527 mg (50 % d.Th.)
<u>7e</u>	440 mg <u>1</u>	600 mg <u>6e</u>	422 mg (46 % d.Th.)
<u>9a</u>	745 mg <u>4</u>	268 mg <u>8a</u>	517 mg (65 % d.Th.)
<u>9b</u>	745 mg <u>4</u>	388 mg <u>8b</u>	595 mg (65 % d.Th.)
<u>9c</u>	745 mg <u>4</u>	280 mg <u>8c</u>	243 mg (33 % d.Th.)

2,6-Distyrylthiazolo[4,5-f]benzthiazol (7a)

Das gelbe Rohprodukt wurde aus Heptan umkristallisiert und i.Vak. bei 100°C über Paraffin getrocknet. Gelbe Kristalle vom Schmp. 293-295°C (Lit.⁷³); 276-277 °C). Ausb.: 311 mg (39 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 333 nm ($\log \epsilon = 4,63$), 360 (4,60), und 378 (4,59); (KBr): 365, 385 und 410 nm.

MS: m/e 396,0733 (Ber. 396,0752) (M^+) ($C_{24}H_{16}N_2S_2$) (100), 397 ($M+1$)⁺ (100), 398 ($M+2$)⁺ (47), 395 ($M-1$)⁺ (3), 293 ($M-C_8H_7$)⁺ (17), 266 ($M-C_9H_8N$)⁺ (17), 198 (M^{2+}) (73).

$C_{24}H_{16}N_2S_2$ (396,5)

Ber. C 72,70 H 4,07 N 7,06 S 16,17

Gef. C 72,27 H 4,06 N 6,98 S 15,36

2,6-Bis(2,5-dimethoxystyryl)thiazolo[4,5-f]benzthiazol (7b)

Das grünliche Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über KOH getrocknet. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 211-214°C. Ausb.: 255 mg (22% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 323 nm ($\log \epsilon = 4,50$) und 399 (4,62);

(KBr): 400 nm

MS: m/e 516 (M^+) ($C_{28}H_{24}N_2O_4S_2$) (88), 517 ($M+1$)⁺ (28), 518 ($M+2$)⁺ (15), 487 ($M+1, -CH_2O$)⁺ (56), 486 ($M-CH_2O$)⁺ (100), 485 ($M-OCH_3$)⁺ (100), 456 ($M-2CH_2O$)⁺ (39), 455 ($M-1-2CH_2O$)⁺ (100), 243 ($M-CH_2O$)²⁺ (14).

NMR (DMSO- d_6): $\tau = 6,19$ (s; 6-H, O- CH_3); 6,10 (s; 6-H, O- CH_3); 2,96 (s; 4-H, olefin. oder arom.H); 2,59 (s; 2-H, olefin. oder arom.H); 2,26 und 2,19 (d; 4-H, olefin. oder arom.H); 1,51 (s; 1-H, arom.H); 1,27 (s; 1-H, arom.H).

$C_{28}H_{24}N_2O_4S_2$ (516,6)

Ber. C 65,10 H 4,68 N 5,42 S 12,41

Gef. C 65,40 H 4,63 N 4,99 S 12,47

2,6-Bis(2-thienylvinyl)thiazolo[4,5-f]benzthiazol (7c)

Das grüne Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über KOH getrocknet. Gelbbraune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 296-300°C. Ausb.: 507 mg (62% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 342 nm ($\log \epsilon = 4,58$), 381 (S) (4,64), 397 (4,73) und 417 (S) (4,58); (KBr): 378, 400 und 430 nm.

MS: m/e 407,9956 (Ber. 407,9882) (M^+) ($C_{20}H_{12}N_2S_4$) (54), 409 ($M+1$)⁺ (28), 410 ($M+2$)⁺ (10), 407 ($M-1$)⁺ (100), 299 ($M-C_6H_5S$)⁺ (3), 272 ($M-C_7H_5NS$)⁺ (5),

204 (M^{2+}) (8).

$C_{20}H_{12}N_2S_4$ (408, 6)

Ber. C 58,79 H 2,96 N 6,86 S 31,39

Gef. C 58,64 H 2,97 N 6,09 S 31,87

2,6-Bis(3,4,5-trimethoxystyryl)thiazolo[4,5-f]benzthiazol (7d)

Das gelbe Rohprodukt wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über KOH getrocknet. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 225-227°C. Ausb.: 188 mg (18% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 345 nm ($\log \epsilon = 4,65$), 374 (S) (4,73), 391 (4,83) und 409 (4,71); (KBr): 335, 370 und 385 nm.

MS: m/e 576,1152 (Ber. 576,1382) (M^+) ($C_{30}H_{28}N_2O_6S_2$) (100), 577 ($M+1$)⁺(37), 578 ($M+2$)⁺(16), 575 ($M-1$)⁺(50), 561 ($M-CH_3$)⁺(13), 545 ($M-OCH_3$)⁺(9), 544 ($M-1-OCH_3$)⁺(14), 396 ($M-6CH_2O$)⁺(10).

NMR (DMSO- d_6): $\tau = 6,25$ (s; 6-H, O- CH_3); 6,12 (s; 12-H, O- CH_3); 2,85 (s; 4-H, olefin. oder arom.H); 2,36 (s; 4-H, olefin. oder arom.H); 1,56 (s; 1-H, arom.H); 1,25 (s; 1-H, arom.H).

$C_{30}H_{28}N_2O_6S_2$ (576,7)

Ber. C 62,48 H 4,89 N 4,86 S 11,12

Gef. C 62,54 H 4,88 N 4,73 S 11,29

2,6-Bis(3,4-methylenedioxytyryl)thiazolo[4,5-f]benzthiazol (7e)

Das gelbe Rohprodukt wurde jeweils einmal aus Benzol und p-Xylol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über Paraffin getrocknet. Gelbes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 86 mg (9,5% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 313 nm ($\log \epsilon = 4,32$) und 393 (4,65); (KBr): 420 nm.

MS: m/e 484,0508 (Ber. 484,0548) (M^+) ($C_{26}H_{16}N_2O_4S_2$) (9), 483 ($M-1$)⁺(21), 482 ($M-2$)⁺(27), 454 ($M-CH_2O$)⁺(5), 337 ($M-C_9H_7O_2$)⁺(5), 242 (M^{2+}) (18).

$C_{26}H_{16}N_2O_4S_2$ (484,6)

Ber. C 64,45 H 3,33 N 5,78 S 13,23

Gef. C 64,76 H 3,50 N 5,32 S 12,72

1,4-Bis(2-benzthiazolylvinyl)benzol (9a)

Das gelbe Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über Paraffin getrocknet. Gelbe, glänzende, schuppige Kristalle vom Schmp. 288-292°C. Ausb.: 438 mg (55 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 375 nm (S) (log ϵ = 4,64), 392 (4,68) und 413 (S) (4,49); (KBr): 359 nm.

MS: m/e 396,0757 (Ber. 396,0752) (M^+) ($C_{24}H_{16}N_2S_2$) (55), 397 ($M+1$)⁺(29), 398 ($M+2$)⁺(9), 395 ($M-1$)⁺(100), 262 ($M-C_7H_4NS$)⁺(28), 249 ($M-C_8H_5NS$)⁺(2), 236 ($M-C_9H_6NS$)⁺(11), 198 (M^{2+})(23).

$C_{24}H_{16}N_2S_2$ (396,5)

Ber. C 72,70 H 4,07 N 7,06 S 16,17

Gef. C 72,68 H 4,21 N 6,85 S 15,89

1,4-Bis(2-benzthiazolylvinyl)-2,5-dimethoxybenzol (9b)

Das rötliche, in Lösung stark fluoreszierende Rohprodukt wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Orange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 250-253°C. Ausb.: 427 mg (47 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 355 nm (log ϵ = 4,45) und 432 (4,71); (KBr): 412 nm.

MS: m/e 456,1002 (Ber. 456,0962) (M^+) ($C_{26}H_{20}N_2O_2S_2$) (10), 457 ($M+1$)⁺(2), 427 ($M+1, -CH_2O$)⁺(20), 426 ($M-CH_2O$)⁺(45), 425 ($M-OCH_3$)⁺(100), 394 ($M-2OCH_3$)⁺(5), 276 ($M-OCH_3-CH_3-C_7H_4NS$)⁺(37), 249 ($M-2CH_2O-C_8H_5NS$)⁺(2), 236 ($M-2CH_2O-C_9H_6NS$)⁺(7), 228 (M^{2+})(8).

NMR (DMSO- d_6): τ = 5,96 (s; 6-H, O- CH_3); 2,54 bis 1,84 (m; 14-H, olefin. und arom.H).

$C_{26}H_{20}N_2O_2S_2$ (456,6)

Ber. C 68,40 H 4,42 N 6,14 S 14,05

Gef. C 68,27 H 4,47 N 5,93 S 14,18

2,5-Bis(2-benzthiazolylvinyl)thiophen (9c)

Das rotbraune Rohprodukt wurde zweimal aus Ligroin umkristallisiert, mit viel Äther nachgewaschen und i. Vak. bei 100°C über Paraffin getrocknet. Rostrotes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 215-217°C.

Ausb.: 190 mg (24% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 316 nm ($\log \epsilon = 4,31$), 333 (S) (4,28), 417 (S) (4,62), 436 (4,68) und 461 (4,52); (KBr): 427 nm.

MS: m/e 402,0386 (Ber. 402,0317) (M^+) ($C_{22}H_{14}N_2S_3$) (50), 403 ($M+1$)⁺(17), 404 ($M+2$)⁺(10), 401 ($M-i$)⁺(44), 268 ($M-C_7H_4NS$)⁺(36), 255 ($M-C_8H_5NS$)⁺(5), 242 ($M-C_9H_6NS$)⁺(15), 201 (M^{2+})(9).

NMR (DMSO- d_6): $\tau = 2,72$ bis $1,82$ (m; olefin. und arom.H).

$C_{22}H_{14}N_2S_3$ (402,6)

Ber. C 65,64 H 3,51 N 6,96 S 23,90

Gef. C 65,70 H 3,52 N 6,70 S 23,55

4.2.2 Synthese der polymeren Vinylene mit Thiazolo[4,5-f]benzthiazol-einheiten

Allgemeine Vorschrift:

440 mg (2 mmol) 1 und 2 mmol Dialdehyd (8a-c) wurden mit 5,00 g (ca. 22 mmol) BSA in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Die erkalteten Schmelzen wurden gegebenenfalls zermörsert, mit Aceton aufgenommen und abfiltriert. Die dabei angefallenen Rückstände wurden mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung ausgekocht, abfiltriert und mit Aceton nachgewaschen. Zur Reinigung wurden die Rohprodukte mit Ethanol, Benzol und Aceton erschöpfend extrahiert und abschließend bei 120°C i.Vak. über P_2O_5 getrocknet.

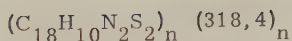
Tab. 44 Synthese der Polymeren 10a-c aus jeweils 440 mg 1

Polymeres	Dialdehyd	Rohausbeute	Ausbeute nach der Extraktion
<u>10a</u>	268 mg <u>8a</u>	591 mg (93% d.Th.)	485 mg (76% d.Th.)
<u>10b</u>	388 mg <u>8b</u>	730 mg (96% d.Th.)	596 mg (79% d.Th.)
<u>10c</u>	280 mg <u>8c</u>	650 mg (100% d.Th.)	560 mg (86% d.Th.)

Poly(thiazolo[4,5-f]benzthiazol-2,6-diylvinyl-1,4-phenylenvinyl) (10a)

Gelbes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 425 nm.



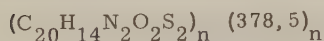
Ber. C 67,90 H 3,17 N 8,80 S 20,14

Gef. C 66,97 H 3,50 N 8,65 S 22,03

Poly{thiazolo[4,5-f]benzthiazol-2,6-diylvinyl-(2,5-dimethoxy-1,4-phenyl)vinyl} (10b)

Rostbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 450 nm.



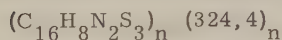
Ber. C 63,47 H 3,73 N 7,40 S 16,94

Gef. C 60,94 H 3,86 N 7,44 S 16,70

Poly(thiazolo[4,5-f]benzthiazol-2,6-diylvinyl-2,5-thiophendiylvinyl)
(10c)

Rotbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 450 nm.



Ber. C 59,23 H 2,49 N 8,63 S 29,65

Gef. C 57,76 H 2,62 N 8,65 S 26,85

4.2.3 Synthese der oligomeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benzthiazol- oder Benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift für die Verbindungen der Typen 11, 12 und 13:

2 bis 2,5 mmol 2b oder 5b wurden jeweils mit den Monoaldehyden 6a-c bzw. Dialdehyden 8a-c in den Molverhältnissen laut unterer Tabelle 45 mit 5,00 g (ca. 22 mmol) BSA vermischt und in ein Bombenrohr gefüllt, das vor dem Zuschmelzen auf ungefähr 1 mbar evakuiert wurde. Danach wurde 20 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Reaktionsmischungen in Aceton aufgenommen, abfiltriert und mit ges. NaHCO₃-Lösung ausgekocht. Um einen etwaigen Anionenaustausch auszuschließen, wurden anschließend die Rückstände in verd. NaClO₄-Lösung gerührt, wiederum abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltenen Rohprodukte wurden bei den Verbindungsreihen 11 und 13 etwa 200 Stunden mit Methanol extrahiert, bis das abfließende Lösungs-

mittel praktisch farblos war. Die Rohprodukte der Verbindungen des Typs 12 wurden durch Umkristallisieren gereinigt (s. unten).

Tab. 45 Synthese der oligomeren Vinylene 11a-c, 12a-c und 13a-c

Verbindung	Methylver- bindung	Aldehyd bzw. Dialdehyd	Molver- hältnis	Rohausbeute
<u>11a</u>	669 mg <u>2b</u>	424 mg <u>6a</u>	1 : 2	540 mg (53 % d.Th.)
<u>11b</u>	669 mg <u>2b</u>	664 mg <u>6b</u>	1 : 2	740 mg (59 % d.Th.)
<u>11c</u>	669 mg <u>2b</u>	448 mg <u>6c</u>	1 : 2	720 mg (69 % d.Th.)
<u>12a</u>	659 mg <u>5b</u>	530 mg <u>6a</u>	1 : 2	416 mg (47 % d.Th.)
<u>12b</u>	527 mg <u>5b</u>	664 mg <u>6b</u>	1 : 2	420 mg (51 % d.Th.)
<u>12c</u>	659 mg <u>5b</u>	560 mg <u>6c</u>	1 : 2	637 mg (71 % d.Th.)
<u>13a</u>	527 mg <u>5b</u>	134 mg <u>8a</u>	2 : 1	257 mg (41 % d.Th.)
<u>13b</u>	527 mg <u>5b</u>	194 mg <u>8b</u>	2 : 1	600 mg (88 % d.Th.)
<u>13c</u>	527 mg <u>5b</u>	140 mg <u>8c</u>	2 : 1	602 mg (95 % d.Th.)

3-Methyl-2,6-distyrylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (11a)

Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 120 mg (12 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 404 nm (log ε = 4,37); (KBr): 268,391 und 604 nm (S).

MS: m/e 396 (M-ClO₄-CH₃)⁺(30), 398 (M+2, -ClO₄-CH₃)⁺(4), 397 (M+1, -ClO₄-CH₃)⁺(12), 395 (M-HClO₄-CH₃)⁺(40), 293 (M-ClO₄-CH₃-C₈H₇)⁺(31), 198 (M-ClO₄)²⁺(4), 103 (C₈H₇)⁺(15), 77 (C₆H₅)⁺(12).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,55 (s; 3-H, N-CH₃); 2,60 bis 1,68 (m; olefin. und arom.H); 1,16 (s; 1-H, arom.H); 0,95 (s; 1-H, arom.H).

C₂₅H₁₉ClN₂O₄S₂ (511,0)

Ber. C 58,76 H 3,75 N 5,48 S 12,55 Cl 6,94

Gef. C 58,78 H 3,53 N 6,28 S 14,39 Cl 5,83

2,6-Bis(2,5-dimethoxystyryl)-3-methylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (11b)

Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Aus.: 378 mg (30% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 262 nm (log ε = 4,23), 312 (4,44) und 449 (4,40); (KBr): 378 und 476 nm.

MS: m/e 514 (M-ClO₄-CH₃)⁺(1), 513 (M-HClO₄-CH₃)⁺(1), 485 (M-ClO₄-CH₃-CHO)⁺(100), 455 (M-ClO₄-CH₃-CH₂O-CHO)⁺(43), 351 (M-ClO₄-CH₃-C₁₀H₁₁O₂)⁺(8), 335 (M-ClO₄-CH₃-CHO-C₉H₁₀O₂)⁺(1), 322 (M-ClO₄-CH₃-CHO-C₁₀H₁₁O₂)⁺(7).

NMR (DMSO-d₆): τ = 6,24 (s; 3-H, O-CH₃); 6,18 (s; 3-H, O-CH₃); 6,13 (s; 3-H, O-CH₃); 6,08 (s; 3-H, O-CH₃); 5,66 (s; 3-H, N-CH₃); 3,12 bis 1,96 (m; 10-H, olefin. und arom.H); 1,31 (s; 1-H, arom.H); 1,14 (s; 1-H, arom.H).

C₂₉H₂₅ClN₂O₈S₂ (629,1)

Ber. C 55,37 H 4,01 N 4,45 S 10,19 Cl 5,64

Gef. C 55,48 H 4,07 N 4,79 S 9,84 Cl 5,23

2,6-Bis(2-thienylvinyl)-3-methylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (11c)

Der Extrakt wurde auf etwa 50 ml eingeeengt, der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 351 mg (34% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 357 nm (log ε = 4,43) und 458 (4,58); (KBr): 455 nm.

MS: m/e 424 (M+1, -ClO₄)⁺(4), 408 (M-ClO₄-CH₃)⁺(56), 410 (M+2, -ClO₄-CH₃)⁺(13), 409 (M+1, -ClO₄-CH₃)⁺(29), 407 (M-HClO₄-CH₃)⁺(100), 299 (M-ClO₄-CH₃-C₆H₅S)⁺(16), 135 (C₇H₅NS⁺)(4), 109 (C₆H₅S⁺)(6).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,62 (s; 3-H, N-CH₃); 2,9 bis 1,4 (m; olefin. und arom.H); 1,29 (s; 1-H, arom.H); 1,05 (s; 1-H, arom.H).

C₂₁H₁₅ClN₂O₄S₄ (523,1)

Ber. C 48,22 H 2,89 N 5,36 S 24,52 Cl 6,78

Gef. C 47,31 H 2,89 N 5,32 S 24,14 Cl 6,80

3-Methyl-2-styrylbenzthiazolium-perchlorat (12a)

Das gelbe Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 264-266°C. Ausb.: 311 mg (35% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 373 nm (log ε = 4,40); (KBr): 379 nm.

MS: m/e 252 (M-ClO₄)⁺ (C₁₆H₁₄NS) (4), 238 (M+1, -ClO₄-CH₃)⁺ (6), 237 (M-ClO₄-CH₃)⁺ (15), 236 (M-HClO₄)⁺ (43), 223 (M-ClO₄-NCH₃)⁺ (6), 135 (C₇H₅NS⁺) oder (M+1, -ClO₄-CH₃-C₈H₇)⁺ (17), 103 (C₈H₇⁺) (4), 77 (C₆H₅⁺) (19).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,62 (s; 3-H, N-CH₃); 2,82 bis 1,50 (m; 11-H, olefin. und arom.H).

C₁₆H₁₄ClNO₄S (351,8)

Ber. C 54,63 H 4,01 N 3,98 S 9,11 Cl 10,08

Gef. C 54,79 H 4,04 N 3,97 S 8,69 Cl 10,09

2-(2,5-Dimethoxystyryl)-3-methylbenzthiazolium-perchlorat (12b)

Das rotbraune Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Rote, verfilzte Nadeln vom Schmp. 230-232°C. Ausb.: 324 mg (39% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 354 nm (log ε = 4,19) und 437 (4,18); (KBr): 355 und 433 nm.

MS: m/e 312 (M-ClO₄)⁺ (C₁₈H₁₈NO₂S) (11), 313 (M+1, -ClO₄)⁺ (7), 311 (M-HClO₄)⁺ (9), 297 (M-ClO₄-CH₃)⁺ (23), 296 (M-HClO₄-CH₃)⁺ (6), 283 (M-ClO₄-CHO)⁺ oder (M-ClO₄-NCH₃)⁺ (7), 282 (M-ClO₄-CH₂O)⁺ (19), 281 (M-ClO₄-OCH₃)⁺ (11), 267 (M-ClO₄-CH₃-CH₂O)⁺ (21), 266 (M-ClO₄-CH₃-OCH₃)⁺ (90), 252 (M-ClO₄-2CH₂O)⁺ (9), 239 (M-ClO₄-CH₃-2CHO)⁺ (6), 163 (M-ClO₄-CH₃-C₇H₄NS)⁺ (5), 150 (M-ClO₄-CH₃-C₈H₅NS)⁺ (22), 137 (M-ClO₄-CH₃-C₉H₆NS)⁺ (16).

NMR (DMSO-d₆): τ = 6,17 (s; 3-H, O-CH₃); 6,07 (s; 3-H, O-CH₃); 5,65 (s; 3-H, N-CH₃); 2,84 (d; 2-H, olefin. oder arom.H); 2,38 bis 1,54 (m; 7-H, olefin. und arom.H).

C₁₈H₁₈ClNO₆S (411,9)

Ber. C 52,49 H 4,41 N 3,40 S 7,79 Cl 8,61

Gef. C 52,34 H 4,37 N 3,35 S 7,79 Cl 9,08

3-Methyl-2-(2-thienylvinyl)benzthiazolium-perchlorat (12c)

Das hellbraune Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Gelbbraune, verfilzte Nadeln vom Schmp. 250-253°C. Ausb.: 404 mg (45 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 301 nm (log ε = 3,79) und 409 (4,43); (KBr): 415 nm.

MS: m/e 258 (M-ClO₄)⁺ (C₁₄H₁₂NS₂) (4), 259 (M+1, -ClO₄)⁺ (3), 257 (M-HClO₄)⁺ (3), 243 (M-ClO₄-CH₃)⁺ (35), 242 (M-HClO₄-CH₃)⁺ (100), 160 (M-ClO₄-C₄H₃S)⁺ (1), 121 (M-HClO₄)²⁺ (16), 109 (C₆H₅S⁺) (18), 96 (C₅H₄S⁺) (8), 83 (C₄H₃S⁺) (5).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,69 (s; 3-H, N-CH₃); 2,78 bis 1,48 (m; 9-H, olefin. und arom.H).

C₁₄H₁₂ClNO₄S₂ (357,8)

Ber. C 46,99 H 3,38 N 3,91 S 17,92 Cl 9,91

Gef. C 46,64 H 3,32 N 3,97 S 17,51 Cl 10,55

1,4-Bis(3-methylbenzthiazolium-2-ylvinyl)benzol-diperchlorat (13a)

Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Gelbes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 98 mg (16 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 298 und 386 nm; (KBr): 328,452 und 490 nm (S).

MS: m/e 426 (M-2 ClO₄)⁺ (C₂₆H₂₂N₂S₂) (14), 427 (M+1, -2 ClO₄)⁺ (12), 425 (M-1-2 ClO₄)⁺ (29), 424 (M-2 HClO₄)⁺ (19), 396 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (34), 395 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (81), 394 (M-2 HClO₄-2 CH₃)⁺ (100), 262 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₇H₄NS)⁺ (29), 260 (M-2 HClO₄-2 CH₃-C₇H₄NS)⁺ (21), 249 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₈H₅NS)⁺ (15), 236 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₉H₆NS)⁺ (21), 198 (M-2 ClO₄-2 CH₃)²⁺ (17), 135 (C₇H₅NS⁺) (23).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,59 (s; 6-H, N-CH₃); 2,4 bis 1,4 (m; 16-H, olefin. und arom.H).

C₂₆H₂₂Cl₂N₂O₈S₂ (625,5)

Ber. C 49,93 H 3,55 N 4,48 S 10,25 Cl 11,34

Gef. C 49,66 H 3,57 N 4,31 S 10,44 Cl 11,34

1,4-Bis(3-methylbenzthiazolium-2-ylvinyl)-2,5-dimethoxybenzol-diperchlorat (13b)

Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Rotbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 152 mg (22% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 263 nm (log ε = 4,10), 386 (4,28) und 489 (4,40); (KBr): 367, 414 und 510 nm.

MS: m/e 471 (M-2 ClO₄-CH₃)⁺(1), 457 (M-2 ClO₄-CHO)⁺ oder (M-2 ClO₄-NCH₃)⁺(2), 456 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺(3), 455 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺(5), 426 (M-2 ClO₄-2 CH₃-CH₂O)⁺(12), 425 (M-2 ClO₄-2 CH₃-OCH₃)⁺(41), 276 (M-2 ClO₄-3 CH₃-OCH₃-C₇H₄NS)⁺(13), 263 (M-2 ClO₄-3 CH₃-OCH₃-C₈H₅NS)⁺(2), 240 (M-2 ClO₄-3 CH₃-OCH₃-C₉H₆NS)⁺(1), 228 (M-2 ClO₄-2 CH₃)²⁺(2).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,89 (s; 6-H, O-CH₃); 5,58 (s; 6-H, N-CH₃); 2,27 bis 1,42 (m; 14-H, olefin. und arom.H).

C₂₈H₂₆Cl₂N₂O₁₀S₂ (685,6)

Ber. C 49,06 H 3,82 N 4,09 S 9,35 Cl 10,34

Gef. C 49,40 H 3,76 N 3,79 S 9,85 Cl 10,24

2,5-Bis(3-methylbenzthiazolium-2-ylvinyl)thiophen-diperchlorat (13c)

Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift: Die Kondensationszeit wurde auf 40 Stunden erhöht sowie die Extraktionszeit auf etwa die Hälfte reduziert. Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 345 mg (55% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 263 nm (log ε = 4,16), 294 (4,20), 426 (4,42) und 572 (S) (3,73); (KBr): 500 nm.

MS: m/e 432 (M-2 ClO₄)⁺ (C₂₄H₂₀N₂S₃) (3), 433 (M+1, -2 ClO₄)⁺(11), 431 (M-1-2 ClO₄)⁺(2), 430 (M-2 HClO₄)⁺(2), 403 (M-2 ClO₄-NCH₃)⁺(35), 402 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺(30), 401 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺(5), 400 (M-2 HClO₄-2 CH₃)⁺(10), 268 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₇H₄NS)⁺(21), 255 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₈H₅NS)⁺(4), 242 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₉H₆NS)⁺(21), 216 (M-2 ClO₄)²⁺(6), 135 (C₇H₅NS)⁺(75).

C₂₄H₂₀Cl₂N₂O₈S₃ (631,5)

Ber. C 45,65 H 3,19 N 4,44 S 15,23 Cl 11,23

Gef. C 46,07 H 3,20 N 4,40 S 15,48 Cl 11,46

Allgemeine Vorschrift für die Verbindungen der Typen 14, 15, 16 und 17:
1 mmol 2a oder 2 mmol 5a wurden jeweils gemeinsam mit den in Tabelle 46 angegebenen Mengen Mono- bzw. Dialdehyd (6a-c bzw. 8a-c) in 100 ml absol. Ethanol gelöst und mit 10 Tropfen 10proz. alkoholischer Natriumethanolat-Lösung versetzt. Die Reaktionslösungen wurden 5 Stunden unter Stickstoffatmosphäre am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Niederschläge abgesaugt, getrocknet und, wie weiter unten beschrieben, gereinigt.

Tab. 46 Synthese der oligomeren Vinylene 14a, 14b, 15c, 16a, 16c,
17a und 17c

Verbindung	Methylver- bindung	Aldehyd bzw. Dialdehyd	Molver- hältnis	Rohausbeute
<u>14a</u>	362 mg <u>2a</u>	212 mg <u>6a</u>	1 : 2	330 mg (73 % d.Th.)
<u>14b</u>	362 mg <u>2a</u>	332 mg <u>6b</u>	1 : 2	350 mg (69 % d.Th.)
<u>15c</u>	362 mg <u>2a</u>	70 mg <u>8c</u>	2 : 1	360 mg (87 % d.Th.)
<u>16a</u>	582 mg <u>5a</u>	424 mg <u>6a</u>	1 : 2	480 mg (63 % d.Th.)
<u>16c</u>	582 mg <u>5a</u>	452 mg <u>6c</u>	1 : 2	387 mg (50 % d.Th.)
<u>17a</u>	582 mg <u>5a</u>	134 mg <u>8a</u>	2 : 1	544 mg (80 % d.Th.)
<u>17c</u>	582 mg <u>5a</u>	140 mg <u>8c</u>	2 : 1	510 mg (74 % d.Th.)

3,6-Dimethyl-2-styrylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-iodid (14a)

Das braune Rohprodukt wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunes, feinkristallines Pulver vom Zersetzungspunkt 222-224°C. Ausb.: 219 mg (49 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 265 nm (log ε = 4,40) und 379 (4,26); (KBr): 275 und 398 nm.

MS: m/e 323 (M-I)⁺ (C₁₈H₁₅N₂S₂) (4), 310 (M+2, -I-CH₃)⁺(10), 309 (M+1, -I-CH₃)⁺(33), 308 (M-I-CH₃)⁺(29), 307 (M-HI-CH₃)⁺(55), 294 (M-I-NCH₃)⁺(4), 293 (M-I-2CH₃)⁺(6), 261 (M-I-2CH₃-S)⁺(13), 220 (M-I-C₈H₇)⁺(100),

219 (M-HI-C₈H₇)⁺(15), 142 (CH₃I⁺)(60), 128 (HI⁺)(15), 127 (I⁺)(21), 77 (C₆H₅⁺)(30).

NMR (DMSO-d₆): τ = 7,08 (s; 3-H, C-CH₃); 5,54 (s; 3-H, N-CH₃); 2,5 bis 1,6 (m; 7-H, olefin. und arom.H); 1,15 (s; 1-H, arom.H); 0,94 (s; 1-H, arom.H).

C₁₈H₁₅IN₂S₂ (450,4)

Ber. C 48,01 H 3,36 N 6,22 S 14,24 I 28,18

Gef. C 47,81 H 3,41 N 5,80 S 14,24 I 27,67

2-(2,5-Dimethoxystyryl)-3,6-dimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-iodid (14b)

Das braune Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Rotbraune Nadeln vom Zersetzungspunkt 214-217°C. Ausb.: 217 mg (43 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 269 nm (log ε = 4,31), 370 (4,20) und 447 (4,13); (KBr): 275, 382 und 467 nm.

MS: m/e 368 (M-I-CH₃)⁺(17), 369 (M+1, -I-CH₃)⁺(4), 338 (M-I-CH₃-CH₂O)⁺(23), 337 (M-I-CH₃-OCH₃)⁺(100), 220 (M-I-C₁₀H₁₁O₂)⁺(7), 161 (M-I-C₁₀H₈N₂S₂)⁺(1), 142 (CH₃I⁺)(58), 127 (I⁺)(14).

NMR (DMSO-d₆): τ = 7,09 (s; 3-H, C-CH₃); 6,17 (s; 3-H, O-CH₃); 6,07 (s; 3-H, O-CH₃); 5,59 (s; 3-H, N-CH₃); 2,9 bis 0,9 (m; olefin. und arom.H).

C₂₀H₁₉IN₂O₂S₂ (510,4)

Ber. C 47,06 H 3,75 N 5,49 S 12,56 I 24,86

Gef. C 47,00 H 4,00 N 5,29 S 12,25 I 25,09

2,5-Bis(3,6-dimethylthiazolo[4,5-f]benzthiazolium-2-ylvinyl)thiophendiiodid (15c)

Das grünlich-braune Rohprodukt wurde mit Ethanol erschöpfend extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde anschließend i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Dunkelgraubraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 117 mg (28 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 265 nm (log ε = 4,71), 375 (4,29), 440 (4,38) und 549 (4,08); (KBr): 522 nm.

MS: m/e 559 (M-2I-CH₃)⁺(5), 545 (M-2I-NCH₃)⁺(100), 544 (M-2I-2CH₃)⁺(99), 542 (M-2HI-2CH₃)⁺(1), 339 (M-2I-2CH₃-C₉H₅N₂S₂)⁺(11), 338 (M-1-2I-2CH₃-C₉H₅N₂S₂)⁺(44), 337 (M-2HI-2CH₃-C₉H₅N₂S₂)⁺(11), 326 (M-2I-2CH₃-C₁₀H₆N₂S₂)⁺(12), 325 (M-1-2I-2CH₃-C₁₀H₆N₂S₂)⁺(7), 313 (M-2I-2CH₃-C₁₁H₇N₂S₂)⁺(4), 312 (M-1-2I-2CH₃-C₁₁H₇N₂S₂)⁺(16).
C₂₈H₂₂I₂N₄S₅ (828, 6)

Ber. C 40, 59 H 2, 68 N 6, 76 S 19, 35 I 30, 63

Gef. C 39, 78 H 2, 73 N 6, 37 S 19, 77 I 29, 44

3-Methyl-2-styrylbenzthiazolium-iodid (16a)

Das braune Rohprodukt wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Gelbbraune, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 249-250°C (Lit.¹⁰⁸): 223°C). Ausb.: 383 mg (50 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 374 nm (log ε = 4, 38); (KBr): 383 nm.

MS: m/e 252 (M-I)⁺ (C₁₆H₁₄NS) (2), 237 (M+1, -I-CH₃)⁺(42), 236 (M-I-CH₃)⁺(100), 235 (M-HI-CH₃)⁺(6), 204 (M-HI-CH₃-S)⁺(8), 142 (CH₃I⁺) (9), 128 (HI⁺)(7), 127 (I⁺)(6), 108 (C₆H₄S⁺)(6), 103 (C₈H₇⁺)(3), 77 (C₆H₅⁺) (10).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5, 60 (s; 3-H, N-CH₃); 2, 50 bis 1, 48 (m; 11-H, olefin, und arom.H).

C₁₆H₁₄INS (379, 3)

Ber. C 50, 67 H 3, 72 N 3, 69 S 8, 45 I 33, 46

Gef. C 50, 41 H 3, 71 N 3, 65 S 8, 75 I 33, 62

3-Methyl-2-(2-thienylvinyl)benzthiazolium-iodid (16c)

Das graubraune Rohprodukt wurde zweimal unter Zusatz von Aktivkohle aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Gelbe, stark verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 261-262°C. Ausb.: 260 mg (34 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 301 nm (log ε = 3, 08) und 409 (4, 41); (KBr): 420 nm.

MS: m/e 258 (M-I)⁺ (C₁₄H₁₂NS₂) (3), 257 (M-HI)⁺(1), 243 (M-I-CH₃)⁺(29), 242 (M-HI-CH₃)⁺(100), 142 (CH₃I⁺)(44), 128 (HI⁺)(13), 127 (I⁺)(31), 109 (C₆H₅S⁺)(5), 96 (C₅H₄S⁺)(3), 83 (C₄H₃S⁺)(9).

NMR (DMSO- d_6): τ = 5,68 (s; 3-H, N-CH₃); 2,77 bis 1,49 (m; 7-H, olefin. und arom.H).

C₁₄H₁₂INS₂ (385,3)

Ber. C 43,64 H 3,14 N 3,64 S 16,64 I 32,94

Gef. C 43,62 H 3,17 N 3,65 S 16,76 I 32,50

1,4-Bis(3-methylbenzthiazolium-2-ylvinyl)benzol-diiodid (17a)

Das rote Rohprodukt wurde mit Ethanol erschöpfend extrahiert. Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Weinrotes, feinkristallines Pulver vom Zersetzungspunkt 283-287°C. Ausb.: 301 mg (44% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 263 nm (log ϵ = 4,11), 300 (4,16), 388 (4,48), 438 (S) (4,31) und 466 (S) (4,17); (KBr): 448 nm.

MS: m/e 426 (M-2I)⁺ (C₂₆H₂₂N₂S₂) (18), 398 (M+2, -2I-2CH₃)⁺ (27), 397 (M+1, -2I-2CH₃)⁺ (36), 396 (M-2I-2CH₃)⁺ (100), 395 (M-1-2I-2CH₃)⁺ (91), 262 (M-2I-2CH₃-C₇H₄NS)⁺ (20), 261 (M-1-2I-2CH₃-C₇H₄NS)⁺ (15), 260 (M-2HI-2CH₃-C₇H₄NS)⁺ (40), 249 (M-2I-2CH₃-C₈H₅NS)⁺ (18), 236 (M-2I-2CH₃-C₉H₆NS)⁺ (33), 235 (M-1-2I-2CH₃-C₉H₆NS)⁺ (37), 234 (M-2HI-2CH₃-C₉H₆NS)⁺ (13), 142 (CH₃I)⁺ (31), 127 (I)⁺ (28).

NMR (DMSO- d_6): τ = 5,58 (s; N-CH₃); 2,9 bis 1,4 (m; olefin. und arom.H).

C₂₆H₂₂I₂N₂S₂ (680,4)

Ber. C 45,90 H 3,26 N 4,12 S 9,42 I 37,30

Gef. C 45,92 H 3,31 N 4,07 S 9,21 I 36,59

2,5-Bis(3-methylbenzthiazolium-2-ylvinyl)thiophen-diiodid (17c)

Das dunkelbraune Rohprodukt wurde in einem 1 : 1-Gemisch von Methanol und Chloroform gelöst und anschließend auf das halbe Volumen eingengt, wobei eine Fällung auftrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. bei 100°C sowohl über Paraffin als auch P₂O₅ getrocknet. Dunkelbraunes, feinkristallines Pulver vom Zersetzungspunkt 240-244°C. Ausb.: 242 mg (35% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 263 nm (log ϵ = 4,49), 305 (S) (4,17) und 367 (4,00); (KBr): 505 nm.

MS: m/e 432 (M-2I)⁺ (C₂₄H₂₀N₂S₃) (1), 403 (M-2I-NCH₃)⁺ (4), 402 (M-2

$I-2CH_3)^+(11)$, 401 $(M-1-2I-2CH_3)^+(8)$, 268 $(M-2I-2CH_3-C_7H_4NS)^+(17)$, 267 $(M-1-2I-2CH_3-C_7H_4NS)^+(1)$, 266 $(M-2HI-2CH_3-C_7H_4NS)^+(2)$, 255 $(M-2I-2CH_3-C_8H_5NS)^+(4)$, 254 $(M-1-2I-2CH_3-C_8H_5NS)^+(8)$, 242 $(M-2I-2CH_3-C_9H_6NS)^+(29)$, 241 $(M-1-2I-2CH_3-C_9H_6NS)^+(4)$, 142 $(CH_3I^+)(100)$, 128 $(HI^+)(36)$, 127 $(I^+)(90)$.

NMR (DMSO- d_6): τ = 5,62 (s; 6-H, N- CH_3); 2,22 bis 1,43 (m; 14-H, olefin. und arom.H).

$C_{24}H_{20}I_2N_2S_3$ (686,4)

Ber. C 42,00 H 2,94 N 4,08 S 14,01 I 36,97

Gef. C 41,51 H 2,92 N 3,98 S 14,59 I 35,4

4.2.4 Synthese der polymeren Vinylene mit einfach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

Ein Bombenrohr wurde jeweils mit 669 mg (2 mmol) 2b und 2 mmol Dialdehyd (8a-c) sowie 5,00 g BSA beschickt, auf etwa 1 mbar evakuiert und 20 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Reaktionsgemische gegebenenfalls gemörsert und in Aceton aufgenommen. Die Rückstände wurden abgesaugt, mit ges. $NaHCO_3$ -Lösung ausgekocht und danach mehrere Stunden in verd. $NaClO_4$ -Lösung gerührt. Die dabei gewonnenen Rohprodukte wurden dann einer erschöpfenden Extraktion mit Ethanol und Aceton unterworfen. Die Extraktionsrückstände wurden i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet.

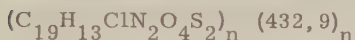
Tab. 47 Synthese der Polymeren 18a-c aus jeweils 669 mg 2b

Polymeres	Dialdehyd	Rohausbeute	Ausbeute nach der Extraktion
<u>18a</u>	268 mg <u>8a</u>	630 mg (73 % d.Th.)	497 mg (57 % d.Th.)
<u>18b</u>	388 mg <u>8b</u>	990 mg (100% d.Th.)	797 mg (81 % d.Th.)
<u>18c</u>	280 mg <u>8c</u>	540 mg (62 % d.Th.)	396 mg (45 % d.Th.)

Poly(3-methylthiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 6-diylvinylen-1, 4-phenylenvinylen-perchlorat) (18a)

Braunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 468 nm.



Ber. C 52, 72 H 3, 03 N 6, 47 S 14, 81 Cl 8, 19

Gef. C 51, 09 H 3, 20 N 6, 46 S 15, 36 Cl 7, 35

Poly{3-methylthiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 6-diylvinylen-(2, 5-dimethoxy-1, 4-phenylen)vinylen-perchlorat} (18b)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 411 und 532 nm.



Ber. C 51, 17 H 3, 48 N 5, 68 S 13, 01 Cl 7, 20

Gef. C 52, 37 H 3, 56 N 5, 39 S 12, 94 Cl 6, 73

Poly(3-methylthiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 6-diylvinylen-2, 5-thiophenediylvinylen-perchlorat) (18c)

Schwarzbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): etwa 470 nm.



Ber. C 46, 52 H 2, 53 N 6, 38 S 21, 92 Cl 8, 08

Gef. C 46, 31 H 2, 79 N 6, 10 S 21, 73 Cl 8, 35

4.2.5 Synthese der oligomeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4, 5-f]benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

Jeweils 1 mmol 3b wurden mit 3 mmol Monoaldehyd (6a-c) sowie 5,00 g (ca. 22 mmol) BSA im Bombenrohr evakuiert, eingeschmolzen und 160 Stunden auf 120-125°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die erstarrten Massen zermörsert und in Aceton aufgenommen. Die erhaltenen Niederschläge wurden mit ges. NaHCO₃-Lösung ausgekocht und heiß filtriert. Anschließend wurden die Rückstände einige Stunden in verd. NaClO₄-Lösung gerührt, abfiltriert und mit Aceton nachgewaschen. Die so gewon-

nenen Rohprodukte wurden einer erschöpfenden Extraktion mit Methanol unterworfen. Weiteres siehe unten.

Tab. 48 Synthese der oligomeren Vinylene 19a-c

Verbindung	Methylver- bindung	Aldehyd	Rohausbeute
<u>19a</u>	449 mg <u>3b</u>	318 mg <u>6a</u>	390 mg (62 % d.Th.)
<u>19b</u>	449 mg <u>3b</u>	498 mg <u>6b</u>	670 mg (90 % d.Th.)
<u>19c</u>	449 mg <u>3b</u>	336 mg <u>6c</u>	580 mg (91 % d.Th.)

3,5-Dimethyl-2,6-distyrylthiazolium[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (19a)

Der Extraktionsrückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Ockerfarbenes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 116 mg (19 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 352 nm (log ε = 4,41) und 520 (4,05); (KBr): 428 nm.

MS: m/e 426 (M-2 ClO₄)⁺ (C₂₆H₂₂N₂S₂) (11), 427 (M+1, -2 ClO₄)⁺ (4), 425 (M-1-2 ClO₄)⁺ (5), 397 (M-2 ClO₄-NCH₃)⁺ (16), 396 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (30), 395 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (58), 323 (M-2 ClO₄-C₈H₇)⁺ (22), 319 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₆H₅)⁺ (4), 306 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₇H₆)⁺ (5), 293 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₈H₇)⁺ (16), 198 (M-2 ClO₄)²⁺ (15), 103 (C₈H₇)⁺ (12), 77 (C₆H₅)⁺ (77).

NMR (DMSO-d₆): τ = 5,48 (s; 6-H, N-CH₃); 2,42 bis 1,53 (m; 14-H, olefin. und arom.H); 0,94 (s; 1-H, arom.H); 0,63 (s; 1-H, arom.H).

C₂₆H₂₂Cl₂N₂O₈S₂ (625,5)

Ber. C 49,93 H 3,55 N 4,48 S 10,25 Cl 11,34

Gef. C 49,87 H 3,61 N 4,35 S 10,63 Cl 11,37

2,6-Bis(2,5-dimethoxystyryl)-3,5-dimethylthiazolium[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (19b)

Der Extrakt wurde auf ca. 100 ml eingengt, der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Dunkelrotbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 480 mg (64 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 338 nm ($\log \epsilon = 4,32$) und 510 (4,14); (KBr): 269, 402 und 520 nm.

MS: m/e 546 (M-2 ClO₄)⁺ (C₃₀H₃₀N₂O₄S₂) (5), 545 (M-1-2 ClO₄)⁺ (4), 544 (M-2 HClO₄)⁺ (7), 531 (M-2 ClO₄-CH₃)⁺ (6), 516 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (11), 515 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (15), 514 (M-2 HClO₄-2 CH₃)⁺ (32), 513 (M-1-2 HClO₄-2 CH₃)⁺ (13), 486 (M-2 ClO₄-2 CH₃-CH₂O)⁺ (28), 485 (M-2 ClO₄-2 CH₃-OCH₃)⁺ (36), 484 (M-2 HClO₄-2 CH₃-CH₂O)⁺ (100), 482 (M-1-2 HClO₄-2 CH₃-OCH₃)⁺ (9), 456 (M-2 ClO₄-2 CH₃-2 CH₂O)⁺ (14), 455 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃-2 CH₂O)⁺ (9), 454 (M-2 HClO₄-2 CH₃-2 CH₂O)⁺ (9), 453 (M-1-2 HClO₄-2 CH₃-2 CH₂O)⁺ (30), 322 (M-2 HClO₄-2 CH₃-CH₂O-C₁₀H₁₀O₂)⁺ (26).

NMR (DMSO-d₆): $\tau = 6,15$ (s; 6-H, O-CH₃); 6,03 (s; 6-H, O-CH₃); 5,52 (s; 6-H, N-CH₃); 2,79 (s; 4-H, olefin. oder arom.H); 2,3 bis 1,5 (m; 6-H, olefin. und arom.H); 0,95 (s; 1-H, arom.H); 0,72 (s; 1-H, arom.H).

C₃₀H₃₀Cl₂N₂O₁₂S₂ (745,6)

Ber. C 48,33 H 4,06 N 3,76 S 8,60 Cl 9,51

Gef. C 48,48 H 4,02 N 3,68 S 8,33 Cl 9,02

2,6-Bis(2-thienylvinyl)-3,5-dimethylthiazolium[4,5-f]benzthiazolium-diperchlorat (19c)

Der Extrakt wurde auf ca. 100 ml eingeeengt, der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 347 mg (54% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 309 nm ($\log \epsilon = 4,16$), 385 (4,45), 491 (4,26) und 521 (S) (4,21); (KBr): 493 nm.

MS: m/e 438 (M-2 ClO₄)⁺ (C₂₂H₁₈N₂S₄) (13), 436 (M-2 HClO₄)⁺ (2), 408 (M-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (70), 407 (M-1-2 ClO₄-2 CH₃)⁺ (100), 406 (M-2 HClO₄-2 CH₃)⁺ (5), 329 (M-2 ClO₄-C₆H₅S)⁺ (27), 312 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₅H₄S)⁺ (6), 299 (M-2 ClO₄-2 CH₃-C₆H₅S)⁺ (18).

NMR (DMSO-d₆): $\tau = 5,57$ (s; 6-H, N-CH₃); 2,8 bis 1,2 (m; 10-H, olefin. und arom.H); 1,03 (s; 1-H, arom.H); 0,73 (s; 1-H, arom.H).

C₂₂H₁₈Cl₂N₂O₈S₄ (637,6)

Ber. C 41,45 H 2,86 N 4,39 S 20,12 Cl 11,12

Gef. C 41,06 H 2,88 N 4,08 S 20,05 Cl 10,32

4,2,6 Synthese der polymeren Vinylene mit zweifach quaternierten Thiazolo[4,5-f]benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

898 mg (2 mmol) 3b und 2 mmol Dialdehyd (8a-c) wurden mit 5,00 g (ca. 22 mmol) BSA im Bombenrohr auf ungefähr 1 mbar evakuiert, eingeschmolzen und 160 Stunden auf 120-125°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die erstarrten Schmelzen zermörsert, in Aceton aufgenommen und abfiltriert. Danach wurden die Rückstände mit ges. NaHCO₃-Lösung ausgekocht und heiß filtriert. Nach mehrstündigem Rühren in verd. NaClO₄-Lösung wurden die Niederschläge mit Aceton gewaschen. Die so erhaltenen Rohprodukte wurden abschließend mit Ethanol, Benzol und Aceton erschöpfend extrahiert und die Rückstände i. Vak. bei 120°C über P₂O₅ getrocknet.

Tab. 49 Synthese der Polymeren 20a-c aus jeweils 898 mg 3b

Polymeres	Dialdehyd	Rohausbeute	Ausbeute nach der Extraktion
<u>20a</u>	268 mg <u>8a</u>	320 mg (29% d.Th.)	195 mg (18% d.Th.)
<u>20b</u>	388 mg <u>8b</u>	1220 mg (100% d.Th.)	546 mg (45% d.Th.)
<u>20c</u>	280 mg <u>8c</u>	610 mg (55% d.Th.)	408 mg (37% d.Th.)

Poly(3,5-dimethylthiazoliumo[4,5-f]benzthiazolium-2,6-diylvinylen-1,4-phenylenvinylen-diperchlorat) (20a)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 445 nm.

(C₂₀H₁₆Cl₂N₂O₈S₂)_n (547,4)_n

Ber. C 43,88 H 2,95 N 5,12 S 11,72 Cl 12,95

Gef. C 49,23 H 3,58 N 4,94 S 11,58 Cl 8,25

Poly{3,5-dimethylthiazoliumo[4,5-f]benzthiazolium-2,6-diylvinylen-(2,5-dimethoxy-1,4-phenylen)vinylen-diperchlorat} (20b)

Schwarzbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 525 nm.



Ber. C 43,50 H 3,32 N 4,61 S 10,56 Cl 11,67

Gef. C 48,98 H 3,85 N 4,54 S 10,58 Cl 7,20

Poly(3,5-dimethylthiazoliumo[4,5-f]benzthiazolium-2,6-diylvinyl-
2,5-thiophendiylvinylen-diperchlorat) (20c)

Schwarzbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.
Elektronenspektrum (KBr): 470 nm.



Ber. C 39,07 H 2,55 N 5,06 S 17,38 Cl 12,81

Gef. C 41,62 H 2,83 N 5,23 S 19,70 Cl 9,24

4.3 Synthese der oligomeren und polymeren Cyaninfarbstoffe

4.3.1 Synthese der oligomeren Cyaninfarbstoffe mit Benzthiazol- oder Thiazolo[4,5-f]benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

Die Methylverbindungen 5a, 5b oder 2b wurden jeweils in absol. Pyridin/
Triethylamin gelöst bzw. suspendiert (pro 2 mmol Methylverbindung 10
ml Pyridin und 1 ml Triethylamin). Nach Zusatz von 1 bis 1,5 mmol
Orthoester (21a-d) oder Tetramethoxypropan (21e) pro 2 mmol Methylver-
bindung wurde unter Stickstoffatmosphäre langsam die Temperatur bis
zum Sieden des Reaktionsgemisches erhöht, wobei eine rot- bis blauvio-
lette Färbung auftrat. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde einige
Zeit (s. Tabelle 50) am Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen, wonach in einigen Fällen bereits ein Niederschlag
sichtbar war, wurden die Reaktionsprodukte mit dem fünffachen Reak-
tionsvolumen Diethyläther ausgefällt. Die erhaltenen Niederschläge wa-
ren meist von schmieriger Konsistenz, so daß lediglich ein Abdekantie-
ren anstelle eines Abfiltrierens möglich war. Die Rückstände wurden in
Wasser aufgenommen, etwa 1 Stunde gerührt, um die ebenfalls entstan-
denen Pyridiniumsalze zu lösen, und wiederum abfiltriert. Auch nach
dieser Behandlung waren einige der Reaktionsprodukte noch schmierig

und wurden direkt, d.h. ohne Bestimmung der Rohausbeute, wie weiter unten beschrieben, aufgearbeitet.

Tab. 50 Synthese der oligomeren Cyaninfarnstoffe 22, 23a-e und 24a-e

Verbindung	Methylver- bindung	Reaktions- partner	Molver- hältnis	Reaktions- zeit[h]
<u>22</u>	2910 mg <u>5a</u>	1480 mg <u>21a</u>	2 : 1	0,5
<u>23a</u>	527 mg <u>5b</u>	148 mg <u>21a</u>	2 : 1	1,0
<u>23b</u>	527 mg <u>5b</u>	162 mg <u>21b</u>	2 : 1	1,0
<u>23c</u>	527 mg <u>5b</u>	176 mg <u>21c</u>	2 : 1	1,0
<u>23d</u>	527 mg <u>5b</u>	224 mg <u>21d</u>	2 : 1	1,0
<u>23e</u>	2108 mg <u>5b</u>	2624 mg <u>21e</u>	1 : 2	2,0
<u>24a</u>	1004 mg <u>2b</u>	296 mg <u>21a</u>	3 : 2	2,0
<u>24b</u>	669 mg <u>2b</u>	215 mg <u>21b</u>	3 : 2	2,0
<u>24c</u>	669 mg <u>2b</u>	176 mg <u>21c</u>	2 : 1	1,0
<u>24d</u>	669 mg <u>2b</u>	298 mg <u>21d</u>	3 : 2	2,0
<u>24e</u>	1004 mg <u>2b</u>	328 mg <u>21e</u>	3 : 2	3,0

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthiazolium-iodid (22)

Das braunviolette Rohprodukt (1320 mg, 57 % d.Th.) wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Braunviolettes, stark verfilztes Produkt mit goldenem Oberflächenglanz vom Schmp. 272-275°C (Lit.^{82,86}): 249-254°C). Ausb.: 820 mg (35 % d.Th.).

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthiazolium-perchlorat (23a)

Das blauschwarze Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Blaue, glänzende Kristalle vom Schmp. 302-307°C (Lit.⁸²): etwa 250°C). Ausb.: 405 mg (93 % d.Th.). Elektronenspektrum (DMF): 299 nm (log ε = 3,91), 530 (S) (4,53), 561 (4,86) und 562 (S) (4,86); (KBr): etwa 400 sowie 540 (S) und 570 nm.

MS: m/e 337 (M-ClO₄)⁺ (C₁₉H₁₇N₂S₂) (4), 336 (M-HClO₄)⁺ (3), 322

$(\text{M-ClO}_4\text{-CH}_3)^+(4)$, 321 $(\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3)^+(3)$, 308 $(\text{M-ClO}_4\text{-NCH}_3)^+(2)$, 307 $(\text{M-ClO}_4\text{-2CH}_3)^+(3)$, 306 $(\text{M-HClO}_4\text{-2CH}_3)^+(7)$, 188 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS})^+(4)$, 187 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS})^+(6)$, 175 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH})^+(7)$, 174 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH})^+(17)$, 162 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-C}_2\text{H}_2)^+(16)$, 161 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-C}_2\text{H}_2)^+(9)$, 149 $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}^+)(2)$, 148 $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NS}^+)(49)$, 135 $(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}^+)(14)$, 108 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+)(63)$.

NMR (DMSO- d_6): τ = 6,19 (s; 6-H, N- CH_3); 3,49 (d; 2-H, olefin.H); 2,80 bis 1,95 (m; 9-H, olefin. und arom.H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (436,9)

Ber. C 52,23 H 3,92 N 6,41 S 14,68 Cl 8,11

Gef. C 51,93 H 3,86 N 6,30 S 14,41 Cl 8,09

3-Methyl-2-[2-methyl-3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]-benzthiazolium-perchlorat (23b)

Das dunkelblaue Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Graubraunes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 323-325°C. Ausb.: 263 mg (58% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 297 nm ($\log \epsilon$ = 4,07), 330 (S) (3,78) und 541 (5,03); (KBr): 525 und 550 nm (S).

MS: m/e 351 $(\text{M-ClO}_4)^+(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2)$ (4), 350 $(\text{M-HClO}_4)^+(15)$, 336 $(\text{M-ClO}_4\text{-CH}_3)^+(3)$, 335 $(\text{M-HClO}_4\text{-CH}_3)^+(4)$, 321 $(\text{M-ClO}_4\text{-2CH}_3)^+(1)$, 320 $(\text{M-HClO}_4\text{-2CH}_3)^+(1)$, 202 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS})^+(9)$, 201 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS})^+(44)$, 200 $(\text{M-1-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS})^+(100)$, 188 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH})^+(6)$, 174 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH-CH}_3)^+(5)$, 173 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH-CH}_3)^+(5)$, 162 $(\text{M-ClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH-C}_2\text{H}_3)^+(7)$, 161 $(\text{M-HClO}_4\text{-C}_8\text{H}_7\text{NS-CH-C}_2\text{H}_3)^+(2)$, 149 $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS}^+)(10)$, 148 $(\text{C}_8\text{H}_6\text{NS}^+)(12)$, 108 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^+)(11)$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (451,0)

Ber. C 53,27 H 4,25 N 6,21 S 14,22 Cl 7,86

Gef. C 52,78 H 4,17 N 6,04 S 13,97 Cl 7,97

3-Methyl-2-[2-ethyl-3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]-benzthiazolium-perchlorat (23c)

Das dunkelbraune Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Grünlich-graues, feinkristallines

Pulver vom Schmp. 309-312°C. Ausb.: 280 mg (60% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 299 nm ($\log \epsilon = 4,08$), 330 (S) (3,82) und 546 (5,02); (KBr): 540 nm.

MS: m/e 365 (M-ClO₄)⁺ (C₂₁H₂₁N₂S₂) (1), 364 (M-HClO₄)⁺(3), 350 (M-ClO₄-CH₃)⁺(1), 349 (M-HClO₄-CH₃)⁺(1), 216 (M-ClO₄-C₈H₇NS)⁺(2), 215 (M-HClO₄-C₈H₇NS)⁺(4), 203 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH)⁺(2), 202 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH)⁺(3), 186 (M-HClO₄-C₈H₇NS-C₂H₅)⁺(3), 174 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH-C₂H₅)⁺(2), 173 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH-C₂H₅)⁺(3), 162 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH-C₃H₅)⁺(1), 161 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH-C₃H₅)⁺(3), 149 (C₈H₇NS⁺)(10), 148 (C₈H₆NS⁺)(4), 134 (C₇H₄NS⁺)(4), 108 (C₆H₄S⁺)(6).

NMR (DMSO-d₆): $\tau = 8,64$ (t; 3-H, C-CH₃); 7,05 (q; C-CH₂-); 6,06 (s; 6-H, N-CH₃); 3,56 (s; 2-H, olefin.H); 2,7 bis 1,9 (m; 8-H, arom.H).

C₂₁H₂₁ClN₂O₄S₂ (465,0)

Ber. C 54,24 H 4,55 N 6,02 S 13,79 Cl 7,62

Gef. C 53,96 H 4,48 N 6,00 S 14,03 Cl 7,38

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)-2-phenylpropenyl]-benzthiazolium-perchlorat (23d)

Das schwarzviolette Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und i.Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Gold glänzende Nadeln vom Schmp. 278-280°C. Ausb.: 223 mg (43% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 305 nm ($\log \epsilon = 4,10$), 528 (S) (4,75) und 564 (5,22); (KBr): 520 (S), 540 und 640 nm (S).

MS: m/e 413 (M-ClO₄)⁺ (C₂₅H₂₁N₂S₂) (3), 412 (M-HClO₄)⁺(6), 398 (M-ClO₄-CH₃)⁺(9), 397 (M-HClO₄-CH₃)⁺(5), 383 (M-ClO₄-2CH₃)⁺ oder (M-HClO₄-NCH₃)⁺(7), 382 (M-HClO₄-2CH₃)⁺(11), 289 (M-HClO₄-CH₃-C₆H₄S)⁺(4), 264 (M-ClO₄-C₈H₇NS)⁺(6), 263 (M-HClO₄-C₈H₇NS)⁺(5), 251 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH)⁺(25), 250 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH)⁺(48), 174 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH-C₆H₅)⁺(25), 173 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH-C₆H₅)⁺(4), 162 (M-ClO₄-C₈H₇NS-CH-C₇H₅)⁺(10), 161 (M-HClO₄-C₈H₇NS-CH-C₇H₅)⁺(6), 149 (C₈H₇NS⁺)(18), 148 (C₈H₆NS⁺)(20), 134 (C₇H₄NS⁺)(7), 108 (C₆H₄S⁺)(22), 77 (C₆H₅⁺)(27).

NMR (DMSO-d₆): $\tau = 6,10$ (s; 6-H, N-CH₃); 3,16 (s; 2-H, olefin.H); 2,85

bis 2,15 (m; 13-H, arom.H).

$C_{25}H_{21}ClN_2O_4S_2$ (513,0)

Ber. C 58,53 H 4,13 N 5,46 S 12,50 Cl 6,91

Gef. C 58,44 H 4,17 N 5,34 S 12,48 Cl 7,02

3-Methyl-2-[5-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)penta-1,3-dienyl]-benzthiazolium-perchlorat (23e)

Das dunkelgraue Rohprodukt wurde mit etwa 200 ml Methanol ausgekocht, der Rückstand abfiltriert und i.Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Graugrünes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 308-310°C. Ausb.: 240 mg (13 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 297 nm ($\log \epsilon = 4,08$), 334 (S) (3,79) und 541 (5,04); (KBr): 526 und 580 nm (S).

MS: m/e 214 ($M-ClO_4-C_8H_7NS$)⁺(1), 213 ($M-HClO_4-C_8H_7NS$)⁺(1), 201 ($M-ClO_4-C_8H_7NS-CH$)⁺(28), 200 ($M-HClO_4-C_8H_7NS-CH$)⁺(75), 188 ($M-ClO_4-C_8H_7NS-C_2H_2$)⁺(8), 187 ($M-HClO_4-C_8H_7NS-C_2H_2$)⁺(10), 175 ($M-ClO_4-C_8H_7NS-C_3H_3$)⁺(7), 174 ($M-HClO_4-C_8H_7NS-C_3H_3$)⁺(8), 162 ($M-ClO_4-C_8H_7NS-C_4H_4$)⁺(8), 161 ($M-HClO_4-C_8H_7NS-C_4H_4$)⁺(1), 149 (C_8H_7NS)⁺(10), 148 (C_8H_6NS)⁺(15), 134 (C_7H_4NS)⁺(11), 108 (C_6H_4S)⁺(9).

NMR (DMSO- d_6): $\tau = 6,09$ (s; N-CH₃); 3,50 (s; olefin.H); 2,7 bis 1,9 (m;).

$C_{21}H_{19}ClN_2O_4S_2$ (463,0)

Ber. C 54,48 H 4,14 N 6,05 S 13,85 Cl 7,66

Gef. C 54,27 H 4,10 N 6,19 S 14,18 Cl 7,87

3,6-Dimethyl-2-[3-(3,6-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]benzthiazoldiyl)propenyl]thiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (24a)

Das grauschwarze Rohprodukt wurde mit insgesamt etwa 500 ml Methanol ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wurde i.Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Grauviolettes, feinkristallines Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 652 mg (72 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 267 nm ($\log \epsilon = 4,49$), 293 (4,10), 331 (4,07), 539 (4,86) und 576 (5,23); (KBr): 264, 338, 558 (S) und 600 nm.

MS: m/e 446 ($M-HClO_4-S$)⁺(2), 245 ($M-HClO_4-C_{10}H_8N_2S_2-CH$)⁺(1), 234 ($M-ClO_4-C_{10}H_8N_2S_2-C_2H$)⁺(6), 233 ($M-ClO_4-C_{10}H_8N_2S_2-C_2H_2$)⁺(4), 232

(M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₂H₂)⁺(2), 220 (C₁₀H₈N₂S₂)⁺(5), 219 (C₁₀H₇N₂S₂)⁺(5).

C₂₃H₁₉ClN₄O₄S₄ (579,1)

Ber. C 47,70 H 3,31 N 9,67 S 22,15 Cl 6,12

Gef. C 47,99 H 3,35 N 9,78 S 21,85 Cl 6,29

3,6-Dimethyl-2-{2-methyl-3-(3,6-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]-benzthiazoldiyl)propenyl}thiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (24b)

Das blauschwarze Rohprodukt wurde in ca. 500 ml Methanol aufgenommen, erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Blauviolette Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 550 mg (95% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 265, 335 und 562 nm; (KBr): 542 und 588 nm (S).

MS: m/e 493 (M-ClO₄)⁺ (C₂₄H₂₁N₄S₄) (2), 492 (M-HClO₄)⁺(3), 478 (M-ClO₄-CH₃)⁺(23), 477 (M-HClO₄-CH₃)⁺(8), 464 (M-ClO₄-NCH₃)⁺(3), 462 (M-HClO₄-2CH₃)⁺(1), 273 (M-ClO₄-C₁₀H₈N₂S₂)⁺(10), 272 (M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂)⁺(24), 271 (M-1-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂)⁺(54), 260 (M-ClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-CH)⁺(17), 259 (M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-CH)⁺(38), 258 (M-1-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-CH)⁺(100), 246 (M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₂H₂)⁺(9), 245 (M-ClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₂H₄)⁺(13), 244 (M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₂H₄)⁺(14), 234 (M-ClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₃H₃)⁺(41), 233 (M-ClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₃H₄)⁺(22), 232 (M-HClO₄-C₁₀H₈N₂S₂-C₃H₄)⁺(5), 220 (C₁₀H₈N₂S₂)⁺(45), 219 (C₁₀H₇N₂S₂)⁺(36).

C₂₄H₂₁ClN₄O₄S₄ (593,2)

Ber. C 48,60 H 3,57 N 9,45 S 21,62 Cl 5,98

Gef. C 46,85 H 3,53 N 8,96 S 21,75 Cl 6,49

3,6-Dimethyl-2-{2-ethyl-3-(3,6-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]-benzthiazoldiyl)propenyl}thiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (24c)

Das tiefviolette Rohprodukt (540 mg, 89% d. Th.) wurde mit etwa 500 ml Methanol ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P₂O₅ getrocknet. Rotviolette, verfilzte Substanz, die bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 333 mg (55% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 266 nm ($\log \epsilon = 4,58$), 332 (4,17) und 564 (5,16); (KBr): 269, 340, 545 (S) und 605 nm.

MS: m/e 507 ($\text{M}-\text{ClO}_4$)⁺ ($\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}_4$) (1), 506 ($\text{M}-\text{HClO}_4$)⁺ (1), 478 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{NCH}_3$)⁺ oder ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_2\text{H}_5$)⁺ (2), 477 ($\text{M}-\text{ClO}_4-2\text{CH}_3$)⁺ (2), 476 ($\text{M}-\text{HClO}_4-2\text{CH}_3$)⁺ (2), 281 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (46), 286 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (93), 274 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺ (13), 273 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺ (24), 271 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}_3$)⁺ (25), 259 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_3$)⁺ (20), 257 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_5$)⁺ (34), 247 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_3\text{H}_3$)⁺ (19), 245 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_3\text{H}_6$)⁺ (15), 244 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_3\text{H}_6$)⁺ (11), 234 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_4$)⁺ (99), 233 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_6$)⁺ (61), 232 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_6$)⁺ (6), 220 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (100), 219 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (76), $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}_4$ (607, 2)

Ber. C 49,45 H 3,82 N 9,23 S 21,12 Cl 5,84

Gef. C 49,12 H 3,69 N 9,17 S 20,89 Cl 6,49

3,6-Dimethyl-2-[3-(3,6-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]benzthiazol-diyl)-2-phenylpropenyl]thiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (24d)

Das blaugrüne Rohprodukt (426 mg, 65% d.Th.) wurde in insgesamt etwa 400 ml Methanol aufgenommen, erhitzt und heiß filtriert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Gräulich-grünes, feinkristallines Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 212 mg (32% d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 267 nm ($\log \epsilon = 4,46$), 296 (4,08), 336 (4,09), 444 (3,68), 543 (4,82) und 583 (5,31); (KBr): 563 (S) und 614 nm.

MS: m/e 555 ($\text{M}-\text{ClO}_4$)⁺ ($\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{S}_4$) (1), 554 ($\text{M}-\text{HClO}_4$)⁺ (1), 540 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{CH}_3$)⁺ (8), 335 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (2), 334 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (2), 322 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺ (11), 321 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺ (22), 320 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}_3$)⁺ (46), 307 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_4$)⁺ (21), 245 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$)⁺ (5), 244 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$)⁺ (2), 233 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_5$)⁺ (11), 232 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_5$)⁺ (2), 220 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (16), 219 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$)⁺ (21).



Ber. C 53,16 H 3,54 N 8,55 S 19,57 Cl 5,41

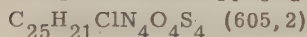
Gef. C 52,16 H 3,57 N 8,52 S 19,60 Cl 5,83

3,6-Dimethyl-2-{5-(3,6-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]benzthiazol-diyl)penta-1,3-dienyl}thiazolo[4,5-f]benzthiazolium-perchlorat (24e)

Das blauschwarze Rohprodukt (371 mg, 41 % d.Th.) wurde mit etwa 500 ml Methanol ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wurde i. Vak. bei 100°C über P_2O_5 getrocknet. Blauviolette, verfilzte Substanz, die bis 330°C nicht schmilzt. Ausb.: 85 mg (9 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 267 nm ($\log \epsilon = 4,49$), 296 (S) (4,10), 335 (4,06), 445 (3,37) und 564 (5,02); (KBr): 525 und 596 nm (S).

MS: m/e 327 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_8\text{H}_4\text{NS}_2$)⁺(19), 285 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺(2), 284 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺(4), 272 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺(10), 271 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{CH}$)⁺(26), 259 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_2$)⁺(12), 258 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_2\text{H}_2$)⁺(26), 246 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_3\text{H}_3$)⁺(4), 245 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_3\text{H}_3$)⁺(9), 234 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_3$)⁺(20), 233 ($\text{M}-\text{ClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_4$)⁺(13), 232 ($\text{M}-\text{HClO}_4-\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2-\text{C}_4\text{H}_4$)⁺(4), 220 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$)⁺(12), 219 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$)⁺(21).



Ber. C 49,62 H 3,50 N 9,26 S 21,19 Cl 5,86

Gef. C 46,19 H 3,51 N 8,97 S 20,66 Cl 6,51

4.3.2 Synthese der polymeren Cyaninfarbstoffe mit Thiazolo[4,5-f]-benzthiazoleinheiten

Allgemeine Vorschrift:

Jeweils 898 mg (2 mmol) 3b wurden gemeinsam mit 2 mmol Orthocarbon-säureester (21a-d) bzw. Tetramethoxypropan (21e) sowie 10 ml absol. Pyridin und 1 ml absol. Triethylamin unter vermindertem Druck in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 1 Stunde auf 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung in ca. 50 ml Aceton eingebracht. Die festen Bestandteile wurden abfiltriert, mit Wasser ausgekocht, heiß filtriert und getrocknet. Die erhaltenen Rohprodukte wurden anschließend

mit Aceton erschöpfend extrahiert und i. Vak. bei 120°C über P₂O₅ getrocknet.

Tab. 51 Synthese der polymeren Cyaninfarbstoffe 25a-e aus jeweils 898 mg 3b

Polymeres	Reaktionspartner	Rohausbeute	Ausbeute nach der Extraktion
<u>25a</u>	296 mg <u>21a</u>	360 mg (50 % d. Th.)	301 mg (42 % d. Th.)
<u>25b</u>	324 mg <u>21b</u>	610 mg (82 % d. Th.)	541 mg (73 % d. Th.)
<u>25c</u>	352 mg <u>21c</u>	770 mg (100 % d. Th.)	535 mg (69 % d. Th.)
<u>25d</u>	448 mg <u>21d</u>	380 mg (44 % d. Th.)	230 mg (26 % d. Th.)
<u>25e</u>	238 mg <u>21e</u>	220 mg (29 % d. Th.)	162 mg (21 % d. Th.)

Poly(3, 5-dimethyl-2, 3-dihydrothiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 2, 6-triyl-2-propen-3-yl-1-yliden-perchlorat) (25a)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht. .

Elektronenspektrum (KBr): 690 nm.

(C₁₃H₁₁ClN₂O₄S₂)_n (358, 8)_n .

Ber. C 43, 52 H 3, 09 N 7, 81 S 17, 87 Cl 9, 88

Gef. C 41, 19 H 3, 22 N 7, 48 S 17, 13 Cl 10, 01

Poly{3, 5-dimethyl-2, 3-dihydrothiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 2, 6-triyl-(2-methyl-2-propen-3-yl-1-yliden)-perchlorat}(25b)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 675 nm.

(C₁₄H₁₃ClN₂O₄S₂)_n (372, 8)_n

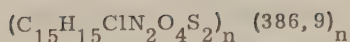
Ber. C 45, 10 H 3, 51 N 7, 51 S 17, 20 Cl 9, 51

Gef. C 45, 35 H 3, 70 N 7, 19 S 17, 60 Cl 7, 79

Poly{3, 5-dimethyl-2, 3-dihydrothiazolo[4, 5-f]benzthiazolium-2, 2, 6-triyl-(2-ethyl-2-propen-3-yl-1-yliden)-perchlorat}(25c)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 680 nm.



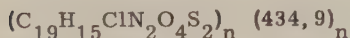
Ber. C 46,57 H 3,91 N 7,24 S 16,58 Cl 9,16

Gef. C 48,44 H 4,32 N 7,86 S 16,66 Cl 7,14

Poly(3,5-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]benzthiazolium-2,2,6-triyl-(2-phenyl-2-propen-3-yl-1-yliden)-perchlorat) (25d)

Dunkelbraunes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 595 und 680 nm.



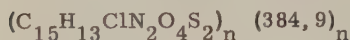
Ber. C 52,47 H 3,48 N 6,44 S 14,74 Cl 8,15

Gef. C 45,62 H 3,59 N 6,88 S 16,93 Cl 7,29

Poly(3,5-dimethyl-2,3-dihydrothiazolo[4,5-f]benzthiazolium-2,2,6-triyl-2,4-pentadien-5-yl-1-yliden-perchlorat) (25e)

Schwarzes Pulver, das bis 330°C nicht schmilzt oder erweicht.

Elektronenspektrum (KBr): 595 und 670 nm.



Ber. C 46,81 H 3,40 N 7,28 S 16,66 Cl 9,21

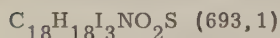
Gef. C 45,91 H 3,68 N 7,87 S 16,70 Cl 8,64

4.4 Synthese der Vinylene und Cyaninfarbstoffe mit Triiodid- oder TCNQ-Anionen

2-(2,5-Dimethoxystyryl)-3-methylbenzthiazolium-triiodid (26a)

100 mg (0,23 mmol) 16b wurden in 30 ml Ethanol gelöst und mit einer ethanolischen Lösung von 58 mg (0,23 mmol) Iod versetzt, wobei sofort ein Niederschlag auftrat. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen der Niederschlag abfiltriert. Abschließend wurde der Rückstand mit Ethanol gewaschen und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Braune, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 201°C. Ausb.: 149 mg (93 % d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 352 nm (log ε = 4,09) und 434 (4,05).



Ber. C 31,19 H 2,62 N 2,02 S 4,63 I 54,93

Gef. C 31,29 H 2,63 N 2,00 S 4,81 I 55,19

2-(2, 5-Dimethoxystyryl)-3-methylbenzthiazolium-tetracyan-p-chino-
dimethanat (26b)

439 mg (1 mmol) 16b wurden in etwa 30 ml Methanol in der Hitze gelöst, mit einer methanolischen Lösung von 422 mg (2 mmol) LiTCNQ versetzt und einige Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und erneut abfiltriert. Nach Waschen mit Methanol wurde der Rückstand i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Blauschwarzes Pulver vom Zersetzungspunkt 191-193°C. Ausb.: 491 mg (95% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 264 nm (logε = 4,04), 411 (S) (4,51), 422 (4,55), 435 (S) (4,49), 668 (3,78), 683 (3,86), 731 (S) (4,11), 748 (4,31) und 766 (4,24).

C₃₀H₂₂N₅O₂S (516,6)

Ber. C 69,75 H 4,29 N 13,56 S 6,21

Gef. C 69,44 H 4,26 N 13,41 S 6,23

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthia-
zolium-triiodid (27a)

200 mg (0,43 mmol) 22 wurden in etwa 200 ml Methanol gelöst und in der Hitze mit einer methanolischen Lösung von 110 mg (0,43 mmol) Iod versetzt, wobei sofort ein Niederschlag zu beobachten war. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, ausgiebig mit Methanol gewaschen und i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Silbergraue, verfilzte Substanz vom Zersetzungspunkt 277-279°C. Ausb.: 282 mg (91% d. Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 262 nm (logε = 4,05), 298 (4,24), 530 (S) (4,83) und 560 (5,16).

C₁₉H₁₇I₃N₂S₂ (718,2)

Ber. C 31,78 H 2,39 N 3,90 S 8,93 I 53,01

Gef. C 31,84 H 2,37 N 3,85 S 9,14 I 53,10

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthiazolium-tetracyan-p-chinodimethanat (27b)

200 mg (0,43 mmol) 22 wurden in ca. 200 ml siedendem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 182 mg (0,86 mmol) LiTCNQ in 10 ml Methanol in der Siedehitze versetzt, wobei sofort eine Fällung auftrat. Nach etwa 30 minütigem Erhitzen wurde der Niederschlag heiß abfiltriert.

Der Rückstand wurde mit heißem Wasser aufgenommen, wiederum abfiltriert und intensiv mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Produkt i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Dunkelbraunes Pulver vom Zersetzungspunkt 200-203°C. Ausb.: 216 mg (93 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 262 nm (log ε = 4,10), 297 (4,29), 530 (S) (4,84), 560 (5,14), 730 (3,59), 748 (3,80) und 766 (3,73).

C₃₁H₂₁N₆S₂ (541,7)

Ber. C 68,74 H 3,91 N 15,52

Gef. C 65,70 H 3,81 N 14,27

3-Methyl-2-[3-(3-methyl-2,3-dihydrobenzthiazoldiyl)propenyl]benzthiazolium-perchlorat-I₂ (27c)

Lösungen von 100 mg (0,23 mmol) 23a in ca. 100 ml Methanol und von 58 mg (0,23 mmol) Iod in 5 ml Methanol wurden in der Siedehitze vereinigt. Es fiel sofort ein flockiger Niederschlag aus, der sich auch bei längerem Erhitzen nicht löste. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen sowie i. Vak. bei 80°C über P₂O₅ getrocknet. Dunkelgraues Pulver vom Zersetzungspunkt 271-273°C. Ausb.: 81 mg (51 % d.Th.).

Elektronenspektrum (DMF): 261 nm (log ε = 3,83), 299 (4,22), 530 (S) (4,90) und 560 (5,18).

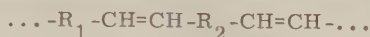
C₁₉H₁₇ClN₂O₄S₂·I₂ (690,7)

Ber. C 33,04 H 2,48 N 4,06 S 9,28 Cl 5,13 I 36,74

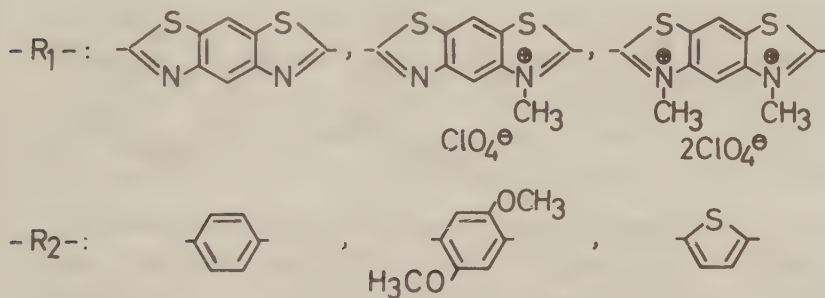
Gef. C 34,72 H 2,51 N 3,88 S 9,19 Cl 5,23 I 41,70

5. Zusammenfassung

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit lag in der Synthese von polykonjugierten Arylen- bzw. Heteroarylvinylenen der allgemeinen Struktur:



wobei R_1 Thiazolo[4,5-f]benzthiazolbausteine von unterschiedlichem Quaternierungsgrad sind und R_2 aus 1,4-Phenyl-, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenyl- oder 2,5-Thienyleneinheiten bestehen.



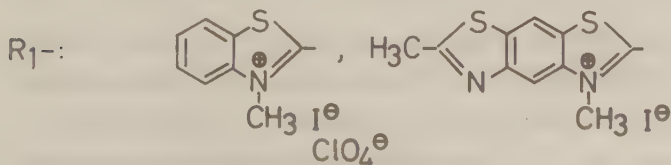
Hierbei wurde der Einfluß des Quaternierungsgrads bzw. des zunehmenden ionischen Charakters auf spektroskopische und elektrische Eigenschaften dieser Systeme untersucht.

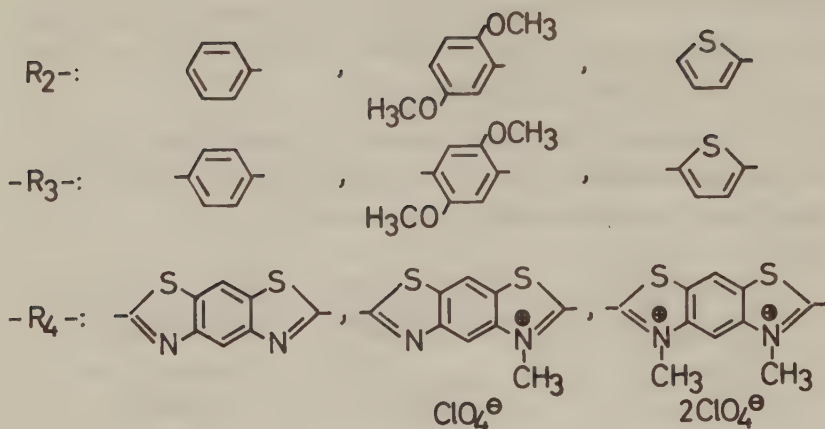
Zum Studium der Synthesebedingungen sowie als Vergleichssubstanzen bei der Charakterisierung und Struktursicherung der Polyvinylene wurden folgende Modellverbindungen der Typen A, B und C zum größten Teil erstmalig dargestellt.

Typ A : $R_1 -CH=CH-R_2$

Typ B : $R_1 -CH=CH-R_3 -CH=CH-R_1$

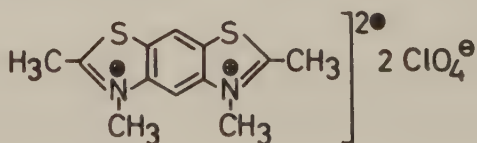
Typ C : $R_2 -CH=CH-R_4 -CH=CH-R_2$





Die Modellverbindungen der Typen A und B mit Iodidanionen wurden bereits während der vorangegangenen Diplomarbeit dargestellt und charakterisiert. Zur Vervollständigung der Ergebnisse wurde es vor allem in Bezug auf die Leitfähigkeitsuntersuchungen notwendig, einige dieser Verbindungen erneut zu synthetisieren, wobei teilweise durch Modifizierung der Aufarbeitungsmethoden Ausbeuteerhöhungen bzw. Verbesserungen der Analysenreinheit erzielt wurden.

Die zur Synthese von doppelt quaternierten, polymeren oder oligomeren Vinylenen benötigte Dimethylverbindung des Thiazolo[4,5-f]benzthiazols:



erwies sich, obwohl literaturbekannt, als nicht leicht zugänglich. Die von zwei Autorentams beschriebenen Darstellungsvorschriften führten nicht zum angegebenen Diquatärsalz, sondern immer nur zum entsprechenden einfach quaternierten Salz. Zur Darstellung dieses zweifach quaternierten Salzes wurde ein reproduzierbarer Weg gefunden, bei dem von dem nicht

quaternierten Homologen 1 ausgegangen wird, welches im geschmolzenen Zustand mit Dimethylsulfat versetzt wird. Allerdings konnte nach dieser Methode nur ein Perchlorat erhalten werden (s.Kap. 3.1.1).

Sämtliche eingesetzten Methylverbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert. Es wird ein massenspektrometrischer Abbau des Diquartärsalzes 3b vorgeschlagen, der mit Hilfe spezieller Untersuchungen wie der exakten Massenbestimmung durch Hochauflösung und der DADI-Methode ermittelt wurde. Als typisches Merkmal kann bei diesen quaternierten, Benzthiazol enthaltenden, heterocyclischen Methylverbindungen registriert werden, daß die primäre Abspaltung des Säuremoleküls mit einer Ringerweiterung verbunden ist. Am partiell deuterierten Quartärsalz 5c konnte nachgewiesen werden, daß die Erweiterung des Thiazolrings sowohl über die heterocyclische als auch über die N-ständige Methylgruppe erfolgen kann (s.Kap. 3.1.1).

Als erfolgreiche Darstellungsmethode der Vinylene erwies sich die Knoevenagel-Kondensation, wobei sich Benzoesäureanhydrid als hervorragendes Kondensationsmittel herausstellte, soweit es sich bei den eingesetzten Methylverbindungen um Perchlorate handelt. Bei den entsprechenden Iodiden erfolgte unter diesen Reaktionsbedingungen offenbar eine Entquaternierung, so daß die Kondensation in alkoholischer Lösung mit Alkali-alkoholaten als Kondensationsmittel durchgeführt wurde.

Es wird davon ausgegangen, daß die Vinylene in der trans-Konfiguration anfallen, was exemplarisch an einigen Beispielen gezeigt wird.

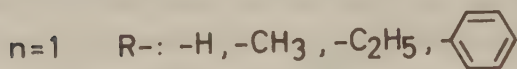
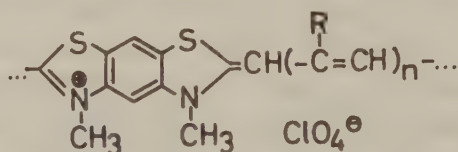
Quantitative Elementaranalysen bestätigen neben spektroskopischen Daten die durch die Synthese erwarteten Strukturen. Die zum Teil schwer verbrennbaren polymeren Vinylene zeigen mitunter Abweichungen der Elementaranalysendaten im Vergleich zu den idealen Strukturen.

Der massenspektrometrische Abbau der oligomeren Vinylene verläuft unabhängig vom Quaternierungsgrad nach einem einheitlichen, charakteristischen Mechanismus, bei dem nach Abspaltung eines endständigen aromatischen bzw. heteroaromatischen Rests die Vinylenbrücke schrittweise fragmentiert wird (s.Kap. 3.2.3).

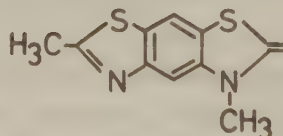
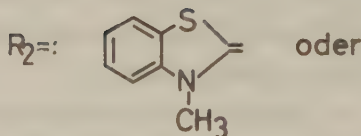
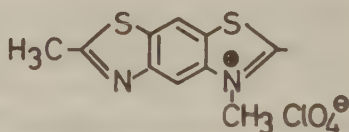
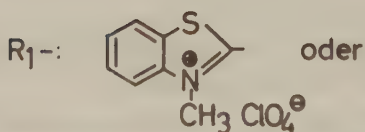
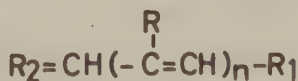
Die Thermostabilität der polymeren Systeme ist unter Luftatmosphäre bei

den nicht quaternierten Substanzen bis etwa 300°C, bei den ionischen Polyvinylenen bis etwa 250°C gewährleistet. Bei höheren Temperaturen werden die Polymeren bis ca. 600°C in einer exothermen Reaktion praktisch quantitativ abgebaut. -

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese von polymeren Cyaninfarbstoffen des Typs:



Aus gleichen Überlegungen wie bei den Vinylenen wurden auch in dieser Substanzklasse verschiedene Reihen von Modellverbindungen dargestellt:



n und R- wie oben

Nach dem klassischen Orthoester-Verfahren in Pyridin/Triethylamin wurden die gewünschten Farbstoffe erhalten. Bei der Herstellung der Penta-methincyanine wurde statt Orthocarbonsäureester das 1,1,3,3-Tetrameth-

oxypropan eingesetzt, wobei allerdings eine geringere Reaktivität im Vergleich zu den Estern zu registrieren war, was sich in niedrigeren Ausbeuten ausdrückt.

Die Struktur der Cyanine wurde wiederum durch quantitative Elementaranalysen, IR-, MS- und Elektronenspektren nachgewiesen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren konnten infolge der unzureichenden Löslichkeit der meisten oligomeren Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln nur in wenigen Fällen zur Struktursicherung hinzugezogen werden. Bei den Polycyaninen treten teilweise Differenzen in den Analysenwerten zu der idealen Struktur auf.

Das massenspektrometrische Verhalten erweist sich bei allen oligomeren Cyaninfarbstoffen als übereinstimmend. Nach der Primärframentierung eines der beiden heterocyclischen Reste wird die Methinkette sukzessiv abgebaut, unter Eliminierung von CH- bzw. bei den substituierten Vertretern auch R- oder CR- Bruchstücken (s. Kap. 3.4.3).

Die elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen der verschiedenen Vinylene und Cyanine lassen eine für organische Halbleiter charakteristische Temperaturabhängigkeit erkennen. Dies erlaubte, mit der linearisierten Beziehung:

$$\log \sigma_T = -E_A \cdot \log e / 2 \cdot kT + \log \sigma_0$$

die charakteristischen Größen $\sigma_{298\text{K}}$, σ_0 und E_A zu berechnen.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen erfolgten in einer von J. Danhäuser und G. Manecke¹⁰¹⁾ beschriebenen standardisierten Meßzelle.

Aus den Meßwerten der Vinylene ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit vom Quaternierungsgrad, wobei ionische Strukturen allgemein einen leitfähigkeitssteigernden Effekt ausüben.

Während die nicht ionischen Vertreter des Verbindungstyps 7 als Isolatoren zu bezeichnen sind ($\sigma_{298\text{K}} < 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), werden durch eine einfache Quaternierung (Typ 11) $\sigma_{298\text{K}}$ -Werte um $10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erzielt. Die Verstärkung des ionischen Charakters durch eine zweifache Quaternierung (Typ 19) verursacht eine weitere Leitfähigkeitsverbesserung bis zu 5 Größenordnungen. Begleitet ist diese Leitfähigkeitserhöhung von

zum Teil erheblichen Verminderungen der thermischen Aktivierungsenergien. Bei den generell besser leitenden entsprechenden Polyvinylenen 10, 18 und 20 ist dieser positive Einfluß des zunehmenden Salzcharakters nicht so stark ausgeprägt.

Die erwartete Steigerung der Leitfähigkeit bei den Vinylenen mit Thiopen-Systemen oder Dimethoxybenzoleinheiten im Vergleich zu den mit Benzolbausteinen wird nur in wenigen Fällen gefunden (s. Kap. 3.6.1.1).

Zur Klärung der Kristallfeinstruktur sind einige Substanzen Gegenstand weiterer Untersuchungen, da die Festkörperordnung einen wesentlichen Beitrag zu den elektrischen Eigenschaften liefert.

Anhand eines Beispiels wird der Einfluß der Festkörperordnung auf die Leitfähigkeit dargelegt. Von zwei Proben des Trimethincyanins 23a, die sich nur im Kristallisationsgrad unterscheiden, erweist sich die kristallinere Probe um etwa 3 Größenordnungen besser leitend. Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß bei vergleichenden Betrachtungen von $\sigma_{298\text{K}}$ -Werten ganz allgemein der Einfluß der Festkörperordnung nicht zu vernachlässigen ist (s. Kap. 3.6.1.2).

Es ist daher nicht auszuschließen, daß aufgrund der Unkenntnis der Festkörperordnung es nicht gelang, in der Klasse der Cyaninfarbstoffe einen Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und der Leitfähigkeit mit ausreichender Sicherheit zu erkennen.

Bei jeweils einer oligomeren Vinyl- und Trimethinverbindung wurde das Monoiodidanion gegen das Triiodid- bzw. das Anion des Tetracyan-p-chinodimethans (TCNQ) ausgetauscht, wobei die Hoffnung bestand, daß es dadurch zu einer Leitfähigkeitssteigerung kommt. Diese Salze unterscheiden sich nur im Anion, d.h. das jeweilige Kation einer Serie und somit auch das π -Elektronensystem sind identisch, was mit Hilfe der praktisch gleichen λ_{max} -Werte belegt werden kann.

Ausgehend vom Monoiodid des Vinylens 16b ist beim Triiodid eine um etwa 4 und beim TCNQ-Anion eine um etwa 6 Zehnerpotenzen verbesserte Leitfähigkeit zu verzeichnen, verbunden mit einer bemerkenswerten Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergie von ca. 0,9 bzw. 1,2 eV.

Der entsprechende Anionenaustausch beim Cyaninfarbstoff 22 erbringt

Resultate, die mit den eben erwähnten nicht übereinstimmen. Hier werden für das Mono- und Triiodid etwa gleich große $\sigma_{298\text{K}}$ -Werte gefunden, das TCNQ-Anion bewirkt sogar eine Verringerung der Leitfähigkeit um 3 Größenordnungen. Die thermische Aktivierungsenergie ist überraschenderweise beim Monoiodid am niedrigsten.

Die unterschiedlichen Auswirkungen der Anionen lassen den Schluß zu, daß im Fall des Trimethincyanins die Wechselwirkung zwischen den Molekülen offenbar gestört wird, was auf eine herabgesetzte Packungsdichte in der Elementarzelle infolge des großen Platzbedarfs der I_3 - bzw. TCNQ-Anionen zurückgeführt werden könnte. Ein umgekehrter Effekt, d.h. eine verstärkte Wechselwirkung ist im Fall des Vinylens anzunehmen (s.Kap. 3.6.1.3).

Die zu Vergleichszwecken synthetisierte 1 : 1-Verbindung zwischen dem als Perchlorat vorliegenden Cyanin 23a und I_2 , weist gegenüber der Ausgangsverbindung eine Leitfähigkeitserhöhung um etwa 5 Größenordnungen auf, wobei die thermische Aktivierungsenergie auf ca. ein Drittel des ursprünglichen Wertes gesunken ist.

Neben der oligomeren Vinylenverbindung 15c besitzt diese Verbindung mit einem $\sigma_{298\text{K}}$ -Wert von $10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ die beste Leitfähigkeit aller während dieser Arbeit dargestellten Substanzen.

Zur Realisierung von Photoleitfähigkeitsmessungen wurde in Zusammenarbeit mit H. Bischoff, G. Koßmehl, B. Lange und G. Manecke eine kombinierte Dunkel- und Photoleitfähigkeitsmeßzelle konstruiert, die ein Vermessen von pulvrigen Produkten ermöglicht.

Zur Erprobung sowie zur Prüfung der Funktionsfähigkeit der entwickelten Zelle wurde die Gruppe der polymeren Cyaninfarbstoffe ausgewählt.

Für die einzelnen Untersuchungen wurden die Meßbedingungen ermittelt. Von jedem der fünf Polycyanine wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik, die Abhängigkeiten des Photostroms von der Temperatur, der Lichtintensität sowie der Wellenlänge und Einstell- bzw. Abklingkurven des Photostroms untersucht (s.Kap. 3.6.2).

Die polymeren Cyaninfarbstoffe zeigen dabei deutliche photoelektrische Effekte.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Photostroms konnten die optischen Aktivierungsenergien ermittelt werden, die durchweg niedriger als die thermischen sind. Daneben wurden die I_{ph}/I_d -Faktoren bei Zimmertemperatur bestimmt, wobei das methylsubstituierte Polycyanin 25b mit $2,7 \cdot 10^2$ den größten Photoeffekt in dieser Substanzreihe aufweist.

Endgültige Aussagen über einen Zusammenhang von chemischer Struktur und Photoleitfähigkeit lassen sich noch nicht machen, da die Zahl der vermessenen Substanzen noch zu gering ist.

Der stationäre Photostrom stellt sich bei allen Polycyaninen etwa 10 Sekunden nach Bestrahlungsbeginn ein. Die Abklingzeiten betragen etwa 60 Sekunden.

Die nur qualitativ beobachtete Temperaturabhängigkeit der Einstell- bzw. Abklingzeiten des Photostroms stimmt bei Annahme des Bändermodells bzw. des Hüpf-Prozesses mit den theoretisch erwarteten Ladungsträgerbeweglichkeiten überein.

Darüberhinaus wurden einige orientierende Photoleitfähigkeitsmessungen an polymeren Vinylenen vorgenommen (s. Kap. 3.6.3).

6. Literaturverzeichnis

- 1) A. Pochettino, Mem.Reale Accad.Naz.Lincei, Cl.Sci.Fisichi, Mat.Natur. 15, 355 (1906)
- 2) J. Königsberger und K. Schilling, Ann.Physik 32, 179 (1910)
- 3) D.D. Eley, Nature (London) 162, 189 (1948)
- 4) A.T. Vartanyan, J.Physik.Chem.(UDSSR) 22, 769 (1948)
- 5) J.J. Brophy und J.W. Buttrely, Organic Semiconductors, Macmillan Co., New York 1962
- 6) H. Meier, Die Photochemie der organischen Farbstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963
- 7) Y. Okamoto und W. Brenner, Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Co., New York 1964
- 8) H.A. Pohl, Progress Solid State Chemistry 1964, 316 ff
- 9) J.P. Suchet, Chemical Physics of Semiconductors, D. van Nostrand Co., Ltd., London 1965
- 10) E. Rexer (Herausgeber), Organische Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1966 (Übersetzung von A.W. Toptschijew, Organische Halbleiter, Moskau 1963)
- 11) F. Gutman und L.E. Lyons, Organic Semiconductors, J. Wiley & Sons, New York-London-Sidney 1967
- 12) G. Koßmehl und G. Manecke, Chemie Ing. Technik 39, 792 und 1041 ff (1967)
- 13) J.E. Katon, Organic Semiconducting Polymers, Marcel Dekker, Inc., New York 1968
- 14) Ya.M. Paushkin, T.P. Vishnyakova, A.F. Lunin und S.A. Nizova, Organic Polymeric Semiconductors, J. Wiley & Sons, New York-London-Sidney 1974
- 15) H. Meier, Organic Semiconductors: Dark- and Photoconductivity of Organic Solids, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- 16) L.E. Lyons, J.Chem.Phys. 23, 220 (1955)
- 17) J.W. Steketee und J. DeJong, Phil.Res.Rept. 17, 368 (1962)
- 18) P.J. Reukroft, O.N. Rudyi, R.E. Salomon und M.M. Labes, J.Chem.Phys. 43, 767 (1965)

- 19) H. Bauser, Naturwissensch. 54, 505 (1967)
- 20) G. Castro und J.F. Hornig, J.Chem.Phys. 42, 1459 (1965)
- 21) D.R. Kearns, G. Tollin und M. Calvin, J.Chem.Phys. 32, 1020 (1960)
- 22) W. Noddack, H. Meier und A. Haus, Z.Phys.Chem. 212, 55 (1959)
- 23) H. Meier, Photogr.Sci.Engng. 6, 235 (1962)
- 24) R. McNeill, D.E. Weiss und D. Willis, Austral.J.Chem. 18, 477 (1965)
- 25) G. Koßmehl, Umschau 67, 636 (1967)
- 26) D.D. Eley und G.D. Parfitt, Trans.Faraday Soc. 51, 1529 (1959)
- 27) H. Hänsel, Ann.Physik 24, 147 (1970)
- 28) R.G. Kepler, Phys.Rew. 119, 1226 (1960), zitiert in 5)
- 29) H. Meier und W. Albrecht, Z.Naturforsch. 24a, 257 (1969)
- 30) L.I. Bogulavskii und A.V. Vannikov, Organic Semiconductors and Biopolymers (Übersetzung aus dem Russischen von B.J. Hazzard), Plenum Press, New York 1970
- 31) H. Meier, Angew.Chem. 77, 633 (1965)
- 32) D.C. Hoesterey und G.M. Letson, J.Phys.Chem.Solids 24, 1609 (1963)
- 33) W. Helfrich und P. Mark, Z.Phys. 171, 527 (1963)
- 34) R.M. Gläser und R.S. Berry, J.Chem.Phys. 44, 3797 (1966)
- 35) H.A. Pohl, J.Polymer Sci. Part C 17, 23 (1967)
- 36) H.A. Pohl, Modern Aspects of the Vitreous State Vol. 2, 72, Butterworth (London) 1962
- 37) G. Koßmehl, M. Härtel und G. Manecke, Makromol.Chem. 131, 15 und 37 ff (1970)
- 38) G. Drehfahl, R. Kühnstedt, H. Oswald und H.-H. Hörhold, Makromol.Chem. 131, 89 (1970)
- 39) A. Rembaum, J.Polymer Sci. Part C 29, 157 (1970)
- 40) G. Manecke, D. Zerpner und G. Koßmehl, Makromol.Chem. 147, 35 (1971)
- 41) H. Akamatu, H. Inokuchi und Y. Matsunaga, Bull.Chem.Soc. Japan 29, 213 (1956)

- 42) D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.L. Melby, R.E. Benson und W.E. Mockel, J.Amer.Soc. 82, 6408 (1960)
- 43) G. Briegleb, Angew.Chem. 76, 326 (1964)
- 44) W.D. Metz, Science 180, 1041 (1973)
- 45) S. Aftergut und G.P. Brown, zitiert in 5) S. 79
- 46) G. Manecke, D. Wöhrle und G. Koßmehl, J.Polymer Sci. Part C 22, 463 (1968)
- 47) G. Manecke und D. Wöhrle, Makromol.Chem. 120, 176 (1968)
- 48) G. Manecke, W. Wille und G. Koßmehl, Makromol.Chem. 160, 111 (1972)
- 49) G. Koßmehl, B. Bohn und G. Manecke, Vortrag auf dem V. Internationalen Symposium "Polymere 75", Varna/Bulg. Okt. 1975
- 50) G. Koßmehl, private Mitteilung
- 51) A.A. Berlin, B.I. Liongonki, W.P. Parini und M.S. Leikina, Wyssokomolek.Sojed. 4, 662 (1962)
- 52) A.A. Dulov, A.A. Slinkin, B.I. Liongonki und A.M. Rubinstein, Doklady Akad.Nauk SSSR 143, 1355 (1962)
- 53) A.S. Kenyon, R.C. Gross und A.L. Wurster, J.Polymer Sci. 40, 159 (1959)
- 54) P. Bocione, Diplomarbeit, F.U. Berlin 1973
- 55) S. Kusabayashi, H. Mikawa, S. Kawai, M. Uchida und R. Kiriya, Bull.Chem.Soc.Japan 37 Nr. 6, 811 (1964)
- 56) M. Härtel, G. Koßmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Wöhrle und D. Zerpner, Angew.Makromol.Chem. 29/30, 307 (1973)
- 57) H.-J. Beer, Dissertation, F.U. Berlin 1976
- 58) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)
- 59) Deutsch. B.P. 943648 (1956)
- 60) L. Brooker und F. White, J.Amer.Soc. 73, 1094 (1952)
- 61) K. Friedrich und H. Henning, Chem.Ber. 92, 2944 (1959)
- 62) A.E. Siegrist, Hel.Chim.Acta 50, 906 (1967)
- 63) O. Neunhoeffer und G. Barnikow, Chem.Ber. 95, 616 (1962)
- 64) P. Lochon, P. Meheux und J. Neel, Bull.Soc.Chim.Fr. 11, 4387 (1962)

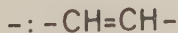
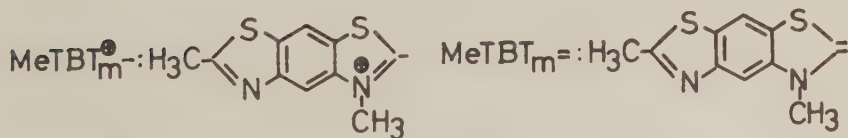
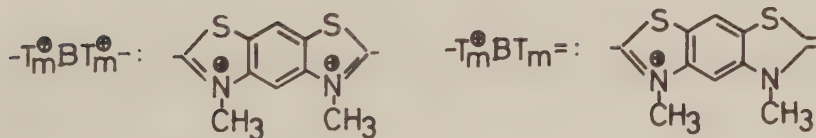
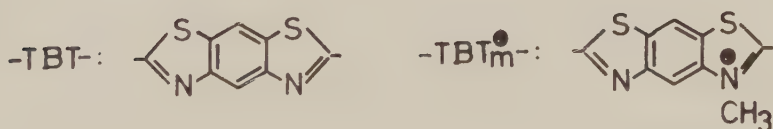
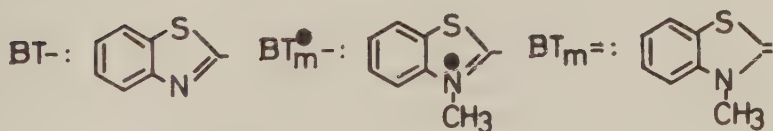
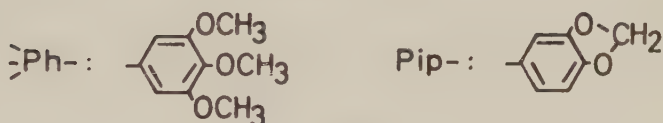
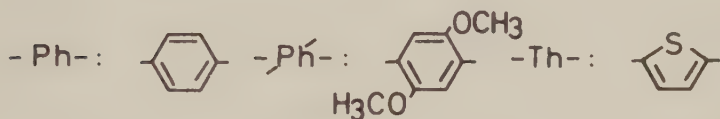
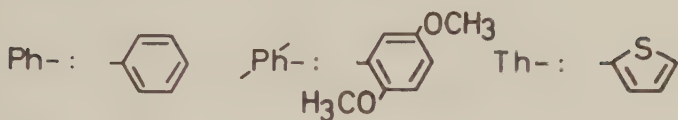
- 65) NMR Spectra Catalog, Copyright Varian Associates 1962
- 66) S. Safe, W.D. Jamieson und O. Hutzinger, Organic Mass Spectrometry Vol. 6, 33 (1972)
- 67) M. Marx und C. Djerassi, J.Amer.Chem.Soc. 90(3), 678 (1968)
- 68) G. Koßmehl, P. Bocione und G. Manecke, Makromol.Chem. 176, 2177 (1975)
- 69) G.M. Bennett und G.H. Willis, J.Chem.Soc. 1928, 1960
- 70) W. Borsche und W. Doeller, Liebigs Ann.Chem. 537, 39 (1939)
- 71) W. Ried und S. Hinsching, Liebigs Ann.Chem. 600, 47 (1956)
- 72) A.W. Hoffmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 13, 1223 und 1235 (1880)
- 73) C. Finzi und G. Grandolini, Gazz.Chim.Ital. 89, 2543 (1959)
- 74) I. Dornacher, unveröffentlicht
- 75) M. Hasegawa, Y. Suzuki, F. Suzuki und H. Nakanishi, J.Polymer Sci. Part A-1 7, 743 (1969)
- 76) W. Ried und R. Bender, Chem.Ber. 91, 2798 (1958)
- 77) J.E. Pinskaya, YE.A. Vasileva-Solokova und G.J. Kudryavtsev, Vysokomol.Soedin 7, 2063 (1965)
- 78) H.D. Hartough, Thiophene and its Derivatives, Interscience Publishers, New York 1952
- 79) D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965
- 80) T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1973
- 81) W. König, Chem.Ber. 55, 3293 (1922)
- 82) W. König und W. Meier, J.Prakt.Chem. 109, 324 (1925)
- 83) F.M. Hamer, J.Chem.Soc. 1927, 2796
- 84) L.G.S. Brooker und F.L. White, J.Amer.Chem.Soc. 57, 547 (1935)
- 85) A.I. Kiprianov und V.E. Petrun'kin, J.Gen.Chem.(USSR) 10, 620 (1940)
- 86) A.I. Kiprianov und I.K. Ushenko, J.Gen.Chem.(USSR) 17, 1538 (1947)

- 87) U. Mazzucato und N. Mongiat, Ric.Sci., Rend 2, A3, 317 (1963)
ref. C.A. 59, 11695
- 88) H. Larivé, R. Dennilauler und R. Baralle, Chimia (Aarau) 19,
238 (1965)
- 89) A.A. Shulezhko und A.I. Kiprianov, Zh.Org.Khim. 4(6), 1089
(1968)
- 90) G. Grandolini und A. Fravolini, Gazz.Chim.Ital. 92, 1334 (1962)
- 91) T. Ogata, Proc.Imp.Acad.Tokyo 8, 421 (1932) ref. C.A. 27, 982
- 92) B. Beilenson und F.M. Hamer, J.Chem.Soc. 1936, 1230
- 93) G.E. Ficken in The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. IV, 218 ff
(Herausgeber K. Venkataraman), Academic Press, New York und
London 1971
- 94) L. Berlin und O. Riester in Houben-Weyl, Methoden der orga-
nischen Chemie, Band V/1d (Polyene-Cyanine), 231 ff
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972
- 95) Fr. Pat. 769755 (1934) ref. C.A. 29, 1343
- 96) F.M. Hamer, J.Chem.Soc. 1928, 3160
- 97) S. Kawai, R. Kiriyaama, M. Uchida, S. Kusabayashi und H. Mikawa,
Bull.Chem.Soc.Japan 38 Nr. 5, 799 (1965)
- 98) S. Kusabayashi und H. Mikawa, Bull.Chem.Soc.Japan 38 Nr.8,
1410 (1965)
- 99) B.H. Klandermaun und D.C. Hoesterey, J.Chem.Phys. 51, Nr.1,
377 (1969)
- 100) E.B. Yagubskii, M.L. Khidekel, I.F. Shchegolev, L.I. Buravov,
R.B. Lyubovskii und V.B. Stryukov, Zh.Obshch.Khim. 38(5),
992 (1968) ref. C.A. 70, 38879b
- 101) J. Danhäuser und G. Manecke, Makromol.Chem. 84, 238 (1965)
- 102) G. Koßmehl, P. Bocionek und G. Manecke, Vortrag auf dem
XXIII. International Symposium On Macromolecules, Madrid
Sept. 1974
- 103) G. Koßmehl, P. Bocionek und G. Manecke, Vortrag auf dem V.
Internationalen Symposium "Polymere 75", Varna/Bulg. Okt. 1975

- 104) P. Bocionek und G. Koßmehl, Vortrag auf dem International Symposium On Macromolecules, Dublin Juli 1977
- 105) a) K.H. Maurer u.a., American Society for Mass Spectrometry, 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, Georgia 1971
b) U.P. Schlunegger, Angew.Chem. 87(20), 731 (1975)
- 106) W. König und O. Treichel, J.Prakt.Chem. 102, 63 (1921)
- 107) L.G.S. Brooker und W.W. Williams, Brit. P. 551824 (1943)
- 108) A. Kiprianov und A. Il'chenko, Zh.Obshch.Khim. 35(3), 498 (1965)

7. Anhang

Erklärung der Formelkurzschreibweise



Lebenslauf

Am 10. Juni 1948 wurde ich, Peter Bocionek, in Berlin als Sohn des Betriebsbuchhalters Herbert Bocionek und dessen Ehefrau Elisabeth, geb. Illmer, geboren.

Von 1954 bis 1960 besuchte ich die 4. Grundschule, anschließend die Freiherr-vom-Stein-Oberschule in Berlin-Spandau. Dort legte ich im Februar 1967 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1967 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und legte im Juli 1969 die Diplomvorprüfung für Chemiker ab.

Nach bestandener Diplomprüfung im Januar 1972 begann ich im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Koßmehl meine Diplomarbeit: "Synthesen und Untersuchungen von oligomeren Vinylenen mit quartären Benzthiazol- und Benzobisthiazolsystemen", die ich im März 1973 beendete.

Seit dem Frühjahr 1973 bearbeitete ich die vorliegende Dissertation am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin.

Seit August 1972 war ich als studentische Hilfskraft und bin seit Oktober 1973 als wissenschaftlicher Assistent dort tätig.

Als Nebenfächer habe ich Mineralogie und Biochemie gewählt.

In der Zeit vom Juni 1972 bis März 1974 unterrichtete ich daneben an der Gottlieb-Daimler-Oberschule in Berlin-Spandau als Vertretungslehrkraft.

Seit dem Wintersemester 1974/75 bin ich an der Freien Universität Berlin für das Studienfach Humanmedizin eingeschrieben und habe seitdem den vorklinischen Studienabschnitt absolviert.

